

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Казанский государственный университет

А.М. Леушин

Теория оптических спектров

Часть II Операторная техника

Учебное пособие

Казань - 2008

УДК 539.184.2
535.37

Печатается
по решению Редакционно-издательского совета
физического факультета

Рецензент:

Еремин М.В., профессор каф. квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета.

Леушин А.М. Теория оптических спектров. Часть II
Операторная техника. Учебное пособие. Казань, 2008, 191 с.

Пособие посвящено теории оптических спектров атомов и ионов переходных и редкоземельных элементов и является естественным продолжением первой части пособия с таким же названием. В настоящей второй части развивается математический аппарат теории, базирующийся на операторной технике Рака. Подробно рассматриваются все аспекты операторной техники, начиная от способов построения антисимметричных многоэлектронных волновых функций из одноэлектронных спин-орбиталей и кончая выражениями матричных элементов операторов через радиальные интегралы различных взаимодействий. Показано, каким образом теория используется для феноменологической интерпретации положений уровней энергии конфигураций эквивалентных электронов.

Пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов, специализирующихся по кафедрам теоретической физики, оптики и квантовой электроники и радиоспектроскопии. Оно может оказаться полезным и для всех тех, кто занимается вопросами твердого тела, магнетизма и оптики и желает углубить свои знания по квантовой механике атома.

Оглавление

Предисловие	5
12. nj -символы.....	9
12.1. Связь трех угловых моментов.....	9
12.2. Свойства $6j$ -символов	12
12.3. Матрица преобразования волновых функций четырех связанных моментов	16
12.4. $9j$ -символ и его свойства.....	18
13. Алгебра тензорных операторов.....	24
13.1. Неприводимые тензорные операторы и их свойства	24
13.2. Смешанные тензорные операторы.....	28
13.3. Матричные элементы смешанных тензорных операторов	30
13.4. Двойные тензорные операторы.....	36
13.5. Единичные тензорные операторы.....	38
14. Конфигурация двух эквивалентных электронов.....	42
14.1. Кулоновское взаимодействие электронов.....	43
14.2. Спин-орбитальное взаимодействие	46
14.3. Магнитные спин-спиновые взаимодействия	51
14.4. Магнитное сверхтонкое взаимодействие	64
15. Взаимодействие атома с внешними полями.....	72
15.1. Взаимодействие атома с внутрикристаллическим полем.....	72
15.2. Взаимодействие атома с внешним магнитным полем	90
16. Волновые функции многоэлектронных атомов.....	96
16.1. Генеалогические коэффициенты	96
16.2. Много оболочечные генеалогические коэффициенты.....	107
16.3. Двух частичные генеалогические коэффициенты.....	111
16.4. Классификация одинаковых термов конфигурации l^N по числу старшинства (seniority number ν)	112
17. Матричные элементы симметричных операторов.....	117
17.1. Матричные элементы одно частичных операторов для конфигураций эквивалентных электронов	118
17.2. Матричные элементы двух частичных операторов для конфигураций эквивалентных электронов	122

17.3. Вычисление матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов	125
18. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока	134
18.1. Уравнения Фока в одно конфигурационном приближении	136
18.2. Различные способы упрощения и уточнения уравнений Хартри-Фока	145
19. Конфигурационное взаимодействие	151
19.1. Много конфигурационное приближение	152
19.2. Эффективные операторы коррелированного кулоновского взаимодействия электронов	158
19.3. Эффективные операторы коррелированного спин-орбитального взаимодействия электронов	170
20. Интерпретация экспериментально наблюдаемых уровней энергии	176
Библиография	188
Цитированная литература	188
Рекомендуемая литература.....	191

Предисловие

Предлагаемое пособие посвящено теории оптических спектров атомов и ионов переходных, редкоземельных и трансурановых элементов, находящихся во внутрикристаллических электрических и внешнем магнитном полях. Оно является продолжением первой части пособия с таким же названием (см. [15] из списка рекомендуемой литературы). Если в первой части речь шла о классической теории атома, основанной на использовании слэтеровских детерминантов, то в настоящем пособии излагается новый математический аппарат теории атома, известный в настоящее время как операторная техника Вигнера-Рака.

Эта техника берет свое начало с основополагающих работ Д. Рака, относящихся к теории сложных атомных спектров и получившая в дальнейшем быстрое распространение на другие области физики, такие как теория ядра, теория элементарных частиц. Работы Рака, в свою очередь, основаны на развитии идей Вигнера о неприводимых тензорных операторах.

Применение математического аппарата неприводимых тензорных операторов к теории атомных спектров неразрывно связано с новым способом построения антисимметричной волновой функции конфигураций эквивалентных электронов. Этот способ базируется на использовании генеалогических коэффициентов. Понятие генеалогических коэффициентов (fractional parentage coefficients), позволяющих получать антисимметричные волновые функции термов конфигураций N эквивалентных электронов через состояния термов конфигураций, содержащих на один электрон меньше, было впервые введено Бэчером и Гоудсмитом, но метод их вычисления был сформулирован Д. Рака. И сделать это ему удалось благодаря детальному исследованию способа связи волновых функций трех угловых моментов и введения в употребление новых величин, получивших в последующем название коэффициентов Рака.

Расчеты в теории атомных спектров, проводимые операторной техникой, Рака выполняются значительно проще и эффективнее по сравнению с методами, основанными на использовании слэтеровских

детерминантов. Это преимущество связано с тем, что она основана на полном использовании современной теории угловых моментов и позволяет матричные элементы, вычисляемые на угловых частях операторов физических величин, очень просто выражать через известные, в большинстве случаев затабулированные величины.

В пособии подробно рассматриваются все аспекты операторной техники, начиная от способов построения антисимметричных многоэлектронных волновых функций из одноэлектронных спин-орбиталей с помощью генеалогических коэффициентов, представления операторов физических величин через неприводимые тензоры, и кончая выражениями матричных элементов операторов через радиальные интегралы различных взаимодействий.

Что же касается теоретического определения самих радиальных интегралов, то этот вопрос в пособии не затрагивается, правда самая важная из комплекса проблем, связанных с вычислением радиальных параметров, а именно нахождение радиальных одноэлектронных волновых функций методом Хартри-Фока, подробно обсуждается в разделе 18.

Мы стремились дать полную картину современного математического аппарата теории атомных спектров, однако, некоторые вопросы пришлось упростить или вовсе опустить с тем, чтобы сделать пособие доступным более широкому кругу читателей.

Для чтения пособия достаточно знаний в объеме обычного университетского курса квантовой механики и некоторых сведений из теории групп (таких как понятие представлений, правила отбора матричных элементов, коэффициенты Клебша-Гордона, теорема Вигнера-Экарта). Из-за невозможности использования аппарата непрерывных групп, широко применяемого для классификации состояний незаполненных d -, и особенно, f - оболочек, мы столкнулись с трудностями при изложении некоторых вопросов. Например, оказалось невозможным объяснить факторизацию генеалогических коэффициентов состояний f - оболочек, а также довольно сложным разъяснить упрощение вида гамильтонианов линейной и нелинейной теории конфигурационного взаимодействия. При применении же аппарата непрерывных групп эти вопросы решаются достаточно просто.

Вследствие того, что, основу операторной техники составляет теория nj -символов, алгебра неприводимых тензорных операторов и

концепция генеалогических коэффициентов, в разделе 12 (нумерация разделов продолжает нумерацию разделов первой части) рассматривается связь трех и четырех угловых моментов, и определяются $6j$ - и $9j$ -символы. В разделе 13 излагается алгебра тензорных операторов, а в разделе 14 на примере конфигурации двух эквивалентных электронов демонстрируется, каким образом операторы физических взаимодействий представляются через различные типы тензорных операторов. Раздел 15 посвящен взаимодействиям атома с внутрикристаллическим электростатическим и внешним магнитным полем. Волновые функции многоэлектронных атомов рассматриваются в разделе 16, где вводятся понятия различных типов генеалогических коэффициентов. Затем в разделе 17 излагаются способы вычисления матричных элементов одно и двух частичных симметричных операторов. Раздел 18 посвящен методу Хартри-Фока и различным его упрощениям и уточнениям. В разделе 19 анализируется влияние возбужденных конфигураций на положение уровней энергии основных конфигураций эквивалентных электронов. И, наконец, в последнем разделе 20 на конкретном примере показывается, каким образом с использованием изложенных методов осуществляется интерпретация экспериментально наблюдаемых уровней энергии.

Следует отметить, что ограниченность места не позволила нам представить в пособии еще один раздел, посвященный теории электронных переходов. Однако теория переходов атомов и ионов, внедренных в кристаллические основы, очень сложна, поскольку наблюдаемые переходы носят, как правило, много конфигурационный и электронно-колебательный характер и ее изложение потребовало бы самостоятельного пособия.

Точно также, отсутствует раздел с изложением использования в атомной спектроскопии аппарата вторичного квантования и теории квазиспина, которые позволили бы существенно упростить изложение многих рассмотренных вопросов, таких как генеалогические коэффициенты, конфигурационное взаимодействие и т.д.

Отсутствие этого аппарата вместе с невозможностью пользоваться теорией непрерывных групп не позволило нам также и более подробно обсудить новую модификацию феноменологического учета корреляционных эффектов – метод ортогональных операторов.

Автор приносит читателям свои извинения за недостатки, от которых не свободно предлагаемое пособие и будет признателен всем, кто, обратит на них его внимание.

Пособие подготовлено на кафедре теоретической физики Казанского государственного университета при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант МОН РФ РНП.2.1.1.7348).

А.М. Леушин.

Ноябрь 2008г.

12. nj -символы

12.1. Связь трех угловых моментов

Общее решение задачи о связи двух угловых моментов¹ осуществляется с помощью коэффициентов Клебша-Гордона, которые являются некоторыми функциями величин и проекций связываемых и результирующих моментов. Таким путем мы переходили от $SLJM_J$ -схемы к $SLM_S M_L$ -схеме квантования. Чтобы аналогичным образом строго осуществить дальнейший переход к $slm_s m_l$ -квантованию, потребуется, вообще говоря, рассмотрение схем связи нескольких угловых моментов. Начнем с изучения связи трех угловых моментов j_1 , j_2 и j_3 , дающих в сумме результирующий угловой момент j . Для того чтобы задать состояние результирующего момента, такое как $|j_1 j_2 j_3 j m\rangle$, недостаточно его написать просто в таком виде, так как могут встретиться несколько состояний с одними и теми же значениями j и m . Однако если зафиксировать значение какого-нибудь промежуточного момента, скажем j_{12} , то можно найти единственное разложение вида:

$$\begin{aligned} |(j_1 j_2) j_{12}, j_3, j m\rangle &= \sum_{m_{12}, m_3} \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j_{12} j_3 j m \rangle |(j_1 j_2) j_{12} m_{12} j_3 m_3\rangle = \\ &= \sum_{m_{12}, m_3, m_1, m_2} \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j_{12} j_3 j m \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_{12} m_{12} \rangle |j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle. \end{aligned} \quad (12.1)$$

Но с таким же успехом, мы могли бы сначала связать моменты j_2 и j_3 так, чтобы получить j_{23} , а затем к нему добавить третий момент j_1 , или, наоборот, к моменту j_1 добавить образовавшийся промежуточный момент j_{23} . В таком случае мы получили бы состояние:

$$\begin{aligned} |j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j_3, j m\rangle &= \sum_{m_1, m_{23}} \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | j_1 j_{23} j m \rangle |j_1 m_1 (j_2 j_3) j_{23} m_{23}\rangle = \\ &= \sum_{m_1, m_{23}, m_2, m_3} \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | j_1 j_{23} j m \rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_2 j_3 j_{23} m_{23} \rangle |j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle. \end{aligned} \quad (12.2)$$

¹ Здесь и далее, ради краткости, мы будем говорить просто о связи моментов, имея конечно под этим в виду получение собственной волновой функции оператора суммарного момента через собственные функции операторов складываемых моментов.

Обе полученные функции являются состояниями результирующего момента j и его проекции m , но представлены они в разных схемах связи. Преобразование, которое позволяет перейти от функций в одной схеме связи трех угловых моментов к функциям в другой схеме, можно записать в виде:

$$|j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j_3, jm\rangle = \sum_{j_{12}} \left[\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, jm | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, jm \rangle \times \right. \\ \left. \times | (j_1 j_2) j_{12} j_3 jm \rangle \right]. \quad (12.3)$$

Если на обе части этого выражения подействовать, например, оператором j_+ , то можно убедиться в том, что коэффициент преобразования не зависит от m , поэтому в дальнейшем будем писать его так $\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle$. Определим теперь коэффициент Рака $W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23})$ посредством равенства:

$$W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23}) = [j_{12}, j_{23}]^{-\frac{1}{2}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle^1. \quad (12.4)$$

Однако по тем же причинам, по которым мы предпочли использовать $3j$ -символы Вигнера вместо коэффициентов Клебша-Гордона, вместо коэффициентов Рака употребляют так называемые “ $6j$ -символы Вигнера”, которые через коэффициенты преобразования (12.3) определяются так:

$$\left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} [j_{12}, j_{23}]^{-\frac{1}{2}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle, \quad (12.5)$$

и, очевидно, с коэффициентами Рака они связаны следующим образом:

$$\left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23}). \quad (12.6)$$

Для получения явного выражения $6j$ -символа через $3j$ -символы подставим (12.1) и (12.2) в (12.3) и приравняем коэффициенты при одинаковых функциях $|j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle$. После подстановки получаем:

$$\sum_{m_{23}} (-1)^{j_1-j_{23}+m+j_2-j_3+m_{23}} [j_{23}, j]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & j \\ m_1 & m_{23} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} =$$

¹ Напомним, что величина момента, заключенная в квадратные скобки, используется для сокращенной записи размерности соответствующего пространства, т.е. $[j_1, j_2]$ означает произведение $(2j_1+1)(2j_2+1)$.

$$= \sum_{j_{12} m_{12}} (-1)^{j_{12}-2j_3-2j_2-j+m+m_{12}} [j_{12}] [j_{23}, j]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\}.$$

Умножим обе части этого равенства на $(-1)^{-m'_{12}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_{12} \\ m_1 & m_2 & -m'_{12} \end{pmatrix}$ и

просуммируем по m_1 и m_2 . Тогда с использованием соотношения ортогональности $3j$ -символов (6.22) будем иметь:

$$\begin{aligned} \sum_{m_{23}, m_1, m_2} (-1)^{j_1-j_{23}+m+j_2-j_3+m_{23}-m'_{12}} \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & j \\ m_1 & m_{23} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_{12} \\ m_1 & m_2 & -m'_{12} \end{pmatrix} = \\ \sum_{j_{12} m_{12}} (-1)^{j_{12}-2j_3-2j_2-j+m+m_{12}-m'_{12}} \delta(j_{12} m_{12}, j'_{12} m'_{12}) \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} = \quad (12.7) \\ = (-1)^{j'_{12}-2j_3-2j_2-j+m} \begin{pmatrix} j'_{12} & j_3 & j \\ m'_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j'_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\}. \end{aligned}$$

Путем деления на фазовый множитель правой части, фазовому множителю левой части можно придать вид: $(-1)^{j_1-j_{23}+3j_2+j_3-j'_{12}+m_{23}-m'_{12}}$.

Далее, вместо равенства (12.7) можно получить более симметричное выражение, переставив 2-ой и 3-ий столбцы у первого $3j$ -символа, - 1-ый и 2-ой столбцы у второго $3j$ -символа и, изменив знаки магнитных квантовых чисел в нижней строчке третьего $3j$ -символа. При этом добавится фазовый множитель

$$(-1)^{-(j_1+j_{23}+j)-(j_2+j_3+j_{23})+(j_1+j_2+j'_{12})}^1,$$

и полный фазовый множитель приобретет вид

$$\begin{aligned} (-1)^{j_1-j_{23}+3j_2+j_3-j'_{12}+m_{23}-m'_{12}-j_1-j_{23}-j-j_2-j_3-j_{23}+j_1+j_2+j'_{12}} &= (-1)^{j_1-3j_{23}+3j_2+m_{23}-m'_{12}} = \\ &= (-1)^{j_1+j_{23}+j_2+m_{23}-m_1+(2j_2-m_2)} = (-1)^{j_1+j_{23}+j_2-m_1+m_{23}+m_2}. \end{aligned}$$

В результате этих преобразований выражение (12.7) становится таким:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j'_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j'_{12} & j_3 & j \\ m'_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} = \\ = \sum_{m_{23}, m_1, m_2} (-1)^{j_1+j_2+j_{23}-m_1+m_2+m_{23}} \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_{23} \\ m_3 & m_2 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_{23} \\ m_1 & -m & m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_{12} \\ -m_1 & -m_2 & m'_{12} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

¹ Суммы величин моментов, стоящие в круглых скобках, всегда являются целыми числами, поэтому в фазовом множителе их можно записывать с любым знаком.

где мы дополнительно переставили местами первый и второй $3j$ -символы. Симметрия этого равенства проявится еще больше, если произвести следующие подстановки:

$$\begin{aligned} j_3 \rightarrow j_1, \quad j_2 \rightarrow l_2, \quad j_{23} \rightarrow l_3, \quad j_1 \rightarrow l_1, \quad j \rightarrow j_2, \quad j'_{12} \rightarrow j_3, \\ m_3 \rightarrow m_1, \quad m_2 \rightarrow \mu_2, \quad m_{23} \rightarrow \mu_3, \quad m_1 \rightarrow -\mu_1, \quad m \rightarrow -m_2, \quad m'_{12} \rightarrow m_3. \end{aligned}$$

После их осуществления получаем:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right) = \\ & = \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3} (-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} \left(\begin{matrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (12.8)$$

Из этого выражения путем умножения на $3j$ -символ и использования соотношения ортогональности $3j$ -символов (6.22) нетрудно получить выражение для $6j$ -символа в виде суммы от произведения 4-ех $3j$ -символов. Действительно, умножая обе части (12.8) на $3j$ -символ $\left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right)$ и суммируя по m_1 и m_2 , будем иметь:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} [j_3]^{-1} = \\ & \sum_{\substack{\mu_1, \mu_2, \mu_3, \\ m_1, m_2}} (-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} \left(\begin{matrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (12.9)$$

Если теперь к сумме в правой части присоединить еще суммирование по m_3 , которое, в силу того, что $m_3 = -(m_1 + m_2)$, сведется к $(2j_3+1)$ -кратному повторению суммы по m_1 и m_2 , то окончательно найдем:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = \\ & = \sum_{\substack{\mu_1, \mu_2, \mu_3, \\ m_1, m_2, m_3}} (-1)^{\sum_i l_i + \sum_i \mu_i} \left(\begin{matrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_2 & l_3 & l_1 \\ m_2 & \mu_3 & -\mu_1 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_3 & l_1 & l_2 \\ m_3 & \mu_1 & -\mu_2 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (12.10)$$

12.2. Свойства $6j$ -символов

Уравнение (12.10) представляет $6j$ -символ через $3j$ -символы. Поскольку сами $3j$ -символы имеют достаточно сложные алгебраические выражения (6.10), то подстановки их в (12.10) дадут

для $6j$ -символа чрезвычайно громоздкую алгебраическую формулу. Однако, так как $6j$ -символ не зависит от магнитных квантовых чисел m_1 , m_2 и m_3 , то положив, скажем $m_1 = j_1$, $m_2 = -j_2$, мы можем сумму по трем $3j$ -символам в (12.8) свести к одному члену, так как:

$$m_1 = j_1, \quad m_2 = -j_2, \quad m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad m_3 = j_2 - j_1.$$

Более того, после длительных алгебраических манипуляций в $6j$ -символе можно оставить суммирование лишь по одной переменной и получить для него выражение [2]:

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = \Delta(j_1 j_2 j_3) \Delta(j_1 l_2 l_3) \Delta(l_1 j_2 l_3) \Delta(l_1 l_2 j_3) \times$$

$$\sum_z \frac{(-1)^z (z+1)!}{\left[(z-j_1-j_2-j_3)! (z-j_1-l_2-l_3)! (z-l_1-j_2-l_3)! (z-l_1-l_2-j_3)! \right.}$$

$$\left. \times (j_1+j_2+l_1+l_2-z)! (j_2+j_3+l_2+l_3-z)! (j_3+j_1+l_3+l_1-z)! \right] }, \quad (12.11)$$

где $\Delta(abc)$ - треугольный коэффициент, определенный в (6.6). Впервые эта формула была получена Рака [1]. Помимо нее, в настоящее время дано еще четыре различных выражения для $6j$ -символов, найденных литовскими физиками [2]. Формула (12.11) по своему виду является наиболее симметричной и наиболее удобной для изучения свойств симметрии $6j$ -символов.

Вследствие действительности $3j$ -символов, $6j$ -символы также являются действительными величинами. Наличие треугольных коэффициентов позволяет заключить, что $6j$ -символ отличается от нуля только в том случае, когда четыре тройки чисел: $(j_1 j_2 j_3)$, $(j_1 l_2 l_3)$, $(l_1 j_2 l_3)$, $(l_1 l_2 j_3)$ подчиняются условию треугольника. Эти тройки наглядно можно изобразить следующим образом:

$$\left\{ \begin{matrix} *** \\ \end{matrix} \right\}, \quad \left\{ \begin{matrix} * \\ ** \end{matrix} \right\}, \quad \left\{ \begin{matrix} * \\ * \quad * \end{matrix} \right\}, \quad \left\{ \begin{matrix} * \\ ** \end{matrix} \right\}.$$

Из формулы (2.11) видно, что $6j$ -символ инвариантен относительно любой перестановки его столбцов. Например,

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \end{matrix} \right\}.$$

Он не меняется также при любой перестановке верхних и нижних аргументов в каждой паре его столбцов, например:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & l_3 \end{Bmatrix}.$$

Таким образом, имеем $3!(C_3^2 + 1) = 3!(\frac{3 \cdot 2}{1 \cdot 2} + 1) = 24$ свойства симметрии $6j$ -символов. Все эти свойства, разумеется, могут быть получены и из выражения (2.10) на основании свойств симметрии $3j$ -символов. Свойства симметрии $6j$ -символов впервые были исследованы Рака [1].

Как показал Редже [3], кроме этих свойств симметрии, существуют еще и другие свойства, которые не получаются непосредственно из формул (2.10) и (2.11), путем перемены параметров. Эти свойства таковы:

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} j_1 & s_1 - l_2 & s_1 - l_3 \\ l_1 & s_1 - j_2 & s_1 - j_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} s_2 - l_1 & j_2 & s_2 - l_3 \\ s_2 - j_1 & l_2 & s_2 - j_3 \end{Bmatrix} = \\ &= \begin{Bmatrix} s_3 - l_1 & s_3 - l_2 & j_3 \\ s_3 - j_1 & s_3 - j_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} s_2 - l_1 & s_3 - l_2 & s_1 - l_3 \\ s_2 - j_1 & s_3 - j_2 & s_1 - j_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} s_3 - l_1 & s_1 - l_2 & s_2 - l_3 \\ s_3 - j_1 & s_1 - j_2 & s_2 - j_3 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Здесь s_i представляет собой половину суммы всех параметров, за исключением i -го столбца, а именно:

$$s_1 = \frac{j_2 + j_3 + l_2 + l_3}{2}, s_2 = \frac{j_3 + j_1 + l_3 + l_1}{2}, s_3 = \frac{j_1 + j_2 + l_1 + l_2}{2}. \quad (12.13)$$

Свойства симметрии (12.12) вместе со старыми 24-ю свойствами составляют 144 свойства симметрии $6j$ -символов.

Связь $6j$ -символов с элементами матрицы, осуществляющей преобразование (12.3) от одной системы ортонормированных функций к другой, позволяет получить соотношение ортогональности и правило суммирования $6j$ -символов. Вследствие унитарности преобразования (12.3), имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{j_{12}} \langle j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j | (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j \rangle \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j'_{23}, j \rangle = \\ = \sum_{j_{12}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j'_{23}, j \rangle = \\ = \delta(j_{23}, j'_{23}), \end{aligned} \quad (12.14)$$

где мы воспользовались еще и действительностью коэффициентов преобразования. Заменяя здесь коэффициенты преобразования на $6j$ -символы, в соответствии с (12.5),

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} [j_{12}, j_{23}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{Bmatrix},$$

получаем:

$$\sum_{j_{12}} [j_{12}, j_{23}] \begin{Bmatrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j'_{23} \end{Bmatrix} = \delta(j_{23}, j'_{23}), \quad (12.15)$$

так как фазовый множитель превращается в единицу, поскольку любая комбинация значений трех складываемых и суммарного момента всегда является целым числом.

Далее рассмотрим три различные схемы связи трех угловых моментов с промежуточными моментами j_{12} , j_{23} и j_{31} . Коэффициенты соответствующих преобразований связаны между собой, согласно правилу умножения матриц, соотношением:

$$\begin{aligned} \sum_{j_{23}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle \langle j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j | j_2, (j_3 j_1) j_{31}, j \rangle = \\ = \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_2, (j_3 j_1) j_{31}, j \rangle. \end{aligned} \quad (12.16)$$

Для того чтобы второй сомножитель под знаком суммы мы могли заменить на $6j$ -символ, в коэффициенте преобразования соотношения (12.5) необходимо поменять местами два связываемых момента j_1 и $(j_2 j_3) j_{23}$. Новый коэффициент преобразования $\langle (j_2 j_3) j_{23}, j_1, j | j_2, (j_3 j_1) j_{31}, j \rangle$ связан со старым соотношением:

$$\begin{aligned} \langle (j_2 j_3) j_{23}, j_1, j | j_2, (j_3 j_1) j_{31}, j \rangle (-1)^{j_1 + j_{23} - j} = \\ = \langle j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j | j_2, (j_3 j_1) j_{31}, j \rangle, \end{aligned} \quad (12.17)$$

так как связывание двух моментов осуществляется коэффициентами Клебша-Гордона, которые при перестановке связываемых моментов ведут себя следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | j_2 j_1 j_3 m_3 \rangle &= (-1)^{j_2 - j_1 + m_3} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & -m_3 \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{j_2 - j_1 + m_3 + j_2 + j_1 + j_3} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{j_2 - j_1 + m_3 + j_2 + j_1 + j_3 + j_1 - j_2 + m_3} (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{j_2 + j_1 - j_3} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle. \end{aligned} \quad (12.18)$$

Если правую часть равенства (12.16) переписать в виде $\langle (j_2 j_1) j_{12}, j_3, j | j_2, (j_1 j_3) j_{31}, j \rangle$, то появится фазовый множитель $(-1)^{j_1 + j_2 - j_{12} + j_1 + j_3 - j_{31}}$. Подставляя теперь $6j$ -символы, согласно (12.5), в измененное таким образом уравнение (12.16), получаем:

$$\sum_{j_{23}} [j_{23}] (-1)^{j_1+j_{23}-j} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j & j_{23} \\ j_2 & j_3 & j_{31} \end{matrix} \right\} =$$

$$(-1)^{j_1+j_2-j_{12}+j_1+j_3-j_{31}-(j_1+j_2+j_3+j)} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_2 & j_1 & j_{31} \end{matrix} \right\}.$$

Избавляясь от фазового множителя правой части, фазовому множителю левой части можно придать вид $(-1)^{j_1+j_{23}-j-j_1-j_2+j_{12}-j_1-j_3+j_{31}+j_1+j_2+j_3+j} = (-1)^{j_{12}+j_{23}+j_{31}}$, и окончательно получаем:

$$\sum_{j_{23}} [j_{23}] (-1)^{j_{12}+j_{23}+j_{31}} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j & j_{23} \\ j_2 & j_3 & j_{31} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_2 & j_1 & j_{31} \end{matrix} \right\}. \quad (12.19)$$

Наиболее полными таблицами 6j-символов являются таблицы Ротенберга и др. [4], где приведены значения всех 6j-символов, аргументы которых не превышают 8.

12.3. Матрица преобразования волновых функций четырех связанных моментов

При осуществлении перехода от волновых функций, найденных в SL -схеме, к функциям, полученным в jj -схеме, мы столкнемся с необходимостью исследования коэффициентов преобразования вида:

$$\langle (s_1 s_2) S, (l_1 l_2) L, J | (s_1 l_1) j_1, (s_2 l_2) j_2, J \rangle,$$

т.е. преобразования от одного способа связи 4-ех угловых моментов к другому их способу связи.

Вообще переход от функций $|(j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m\rangle$ к функциям $|(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m\rangle$, осуществляемый матрицей с элементами $\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, j | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, j \rangle$ посредством выражения:

$$|(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m\rangle =$$

$$= \sum_{j_{12}, j_{34}} \left[\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, j | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, j \rangle \times \right. \quad (12.20)$$

$$\left. \times |(j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m\rangle \right],$$

можно произвести следующим образом. Осуществим изменение связи трех моментов j_1, j_2 и j_{34} , переходя от функций $|(j_1 j_2) j_{12} j_{34} j m\rangle$ к функциям $|j_1 (j_2 j_{34}) j_{234} j m\rangle$ с помощью преобразования:

$$|j_1 (j_2 j_{34}) j_{234} j m\rangle =$$

$$= \sum_{j_{12}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_{34}, j | j_1, (j_2 j_3) j_{234}, j \rangle | (j_1 j_2) j_{12} j_{34} j m \rangle. \quad (12.21)$$

Затем от функций $|j_1(j_2 j_3) j_{234} j m\rangle$, или $|j_1(j_2(j_3 j_4) j_{34}) j_{234} j m\rangle$, изменив порядок связи трех моментов j_2 , j_3 и j_4 , перейдем к функциям $|j_1(j_3(j_2 j_4) j_{24}) j_{234} j m\rangle$ посредством преобразования:

$$\begin{aligned} & |j_1(j_3(j_2 j_4) j_{24}) j_{234} j m\rangle = \\ & = \sum_{j_{34}} \left[\langle j_1, (j_2 j_3) j_{234}, j | j_1, j_3, (j_2 j_4) j_{24}, j_{234}, j \rangle \times \right. \\ & \quad \left. \times |j_1(j_2(j_3 j_4) j_{34}) j_{234} j m\rangle \right], \end{aligned} \quad (12.22)$$

подстановка выражения (12.21) в которое дает:

$$\begin{aligned} & |j_1(j_3(j_2 j_4) j_{24}) j_{234} j m\rangle = \\ & = \sum_{j_{12}, j_{34}} \left[\langle j_1, (j_2 j_3) j_{234}, j | j_1 j_3, ((j_2 j_4) j_{24}, j_{234}, j) \rangle \times \right. \\ & \quad \times \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_{34}, j | j_1, (j_2 j_3) j_{234}, j \rangle \times \\ & \quad \left. \times |j_1(j_2) j_{12} j_{34} j m\rangle \right]. \end{aligned} \quad (12.23)$$

И, наконец, от функций $|j_1(j_3 j_{24}) j_{234} j m\rangle$, изменив схему связи трех моментов j_1 , j_3 и j_{24} , перейдем к функциям $|(j_1 j_3) j_{13} j_{24} j m\rangle$ посредством преобразования:

$$|(j_1 j_3) j_{13} j_{24} j m\rangle = \sum_{j_{234}} \left[\langle j_1, (j_3 j_{24}) j_{234}, j | (j_1 j_3) j_{13}, j_{24}, j \rangle \times \right. \\ \left. \times |j_1(j_3 j_{24}) j_{234} j m\rangle \right]. \quad (12.24)$$

Подставляя выражение (12.23) в (12.24), найдем:

$$\begin{aligned} & |(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m\rangle = \\ & = \sum_{j_{12}, j_{34}, j_{234}} \left[\langle j_1, (j_3 j_{24}) j_{234}, j | (j_1 j_3) j_{13}, j_{24}, j \rangle \times \right. \\ & \quad \times \langle j_1, (j_2 j_3) j_{234}, j | j_1 j_3, (j_2 j_4) j_{24}, j_{234}, j \rangle \times \\ & \quad \times \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_{34}, j | j_1, (j_2 j_3) j_{234}, j \rangle \times \\ & \quad \left. \times |j_1(j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m\rangle \right]. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Сравнивая это выражение с (12.20), видим, что коэффициент искомого преобразования (12.20) представляется в виде:

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, j | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, j \rangle =$$

$$= \sum_{j_{234}} \left[\begin{array}{c} \langle j_1, (j_3 j_{24}) j_{234}, j | (j_1 j_3) j_{13}, j_{24}, j \rangle \times \\ \times \langle j_2, (j_3 j_4) j_{34}, j_{234} | j_3, (j_2 j_4) j_{24}, j_{234} \rangle \times \\ \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_{34}, j | j_1, (j_2 j_{34}) j_{234}, j \rangle \end{array} \right], \quad (12.26)$$

где мы опустили лишние квантовые числа, чтобы стала яснее видна связь полученного выражения с 6j-символами. Для того, чтобы коэффициенты в (12.26) можно было заменить на 6j-символы, в соответствии с (12.5), 1-ый и 2-ой коэффициенты необходимо преобразовать к виду $\langle (j_{24} j_3) j_{234}, j_1, j | j_{24}, (j_3 j_1) j_{13}, j \rangle$ и $\langle (j_3 j_4) j_{34}, j_2, j_{234} | j_3, (j_4 j_2) j_{24}, j_{234} \rangle$ соответственно. При этом, согласно (12.18), появится фазовый множитель

$$(-1)^{j_1 + j_{234} - j + j_{13} + j_{24} - j + j_3 + j_{24} - j_{234} + j_1 + j_3 - j_{13} + j_2 + j_{34} - j_{234} + j_2 + j_4 - j_{24}}.$$

Заменяя далее все коэффициенты преобразований на 6j-символы, и записывая полный фазовый множитель в виде:

$$\begin{aligned} (-1)^{j_1 + j_{234} - j + j_{13} + j_{24} - j + j_3 + j_{24} - j_{234} + j_1 + j_3 - j_{13} - j_3 - j_{24} - j_1 - j + j_2 + j_{34} - j_{234} + j_2 + j_4 - j_{24} - j_2 - j_3 - j_4 - j_{234} - j_2 - j_{34} - j} = \\ = (-1)^{-2j_{234} - 4j} = (-1)^{2j_{234}}, \end{aligned}$$

всей правой части выражения (12.26) можно придать вид:

$$[j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{24}]^{\frac{1}{2}} \sum_{j_{234}} (-1)^{2j_{234}} [j_{234}] \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j & j_{234} \\ j_{24} & j_3 & j_{13} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_{234} & j_{34} \\ j_3 & j_4 & j_{24} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_{34} & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{234} \end{array} \right\}.$$

Переставляя строки 1-го и 3-го столбцов первого 6j-символа, найдем:

$$\begin{aligned} \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, j | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, j \rangle = [j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{24}]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \sum_{j_{234}} (-1)^{2j_{234}} [j_{234}] \left\{ \begin{array}{ccc} j_{24} & j & j_{13} \\ j_1 & j_3 & j_{234} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_{234} & j_{34} \\ j_3 & j_4 & j_{24} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_{34} & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{234} \end{array} \right\}. \end{aligned} \quad (12.27)$$

12.4. 9j-символ и его свойства

Вместо коэффициента пересвязки введем 9j-символ:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{array} \right\} = [j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{24}]^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, j | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, j \rangle. \end{aligned} \quad (12.28)$$

При записи 9j-символа через 6j-символы перейдем к более симметричным обозначениям:

$$j_1 \rightarrow j_{11}, \quad j_2 \rightarrow j_{12}, \quad j_{12} \rightarrow j_{13}, \quad j_3 \rightarrow j_{21}, \quad j_4 \rightarrow j_{22}, \\ j_{34} \rightarrow j_{23}, \quad j_{13} \rightarrow j_{31}, \quad j_{24} \rightarrow j_{32}, \quad j \rightarrow j_{33}, \quad j_{234} \rightarrow x,$$

и, кроме того, в первом $6j$ -символе переставим местами аргументы 1-ой и 2-ой строчки в 1-ых двух столбцах, во втором $6j$ -символе поменяем местами моменты 1-ой и 2-ой строчки во 2-ом и 3-ем столбцах, в третьем $6j$ -символе произведем циклическую перестановку столбцов. В результате для $9j$ -символа получим следующее выражение:

$$\left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} = \sum_x (-1)^{2x} [x] \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{32} & j_{33} & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{21} & x & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ x & j_{11} & j_{12} \end{matrix} \right\}. \quad (12.29)$$

$9j$ -символ, кроме этого, можно представить в виде суммы произведения шести $3j$ -символов, если функции $|(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m\rangle$ записать через функции несвязанных моментов, а затем последние вновь связать для получения функций $|(j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m\rangle$. В самом деле, развязывая сначала моменты j_{13} и j_{24} , а затем j_1 и j_3 , j_2 и j_4 , имеем:

$$\begin{aligned} |(j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m\rangle &= \sum_{m_{13}, m_{24}} \left[\langle j_{13} m_{13} j_{24} m_{24} | j_{13} j_{24} j m \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times |(j_1 j_3) j_{13} m_{13} (j_2 j_4) j_{24} m_{24} \rangle \right] = \\ &= \sum_{m_{13}, m_{24}, m_1, m_3, m_2, m_4} \left[\langle j_{13} m_{13} j_{24} m_{24} | j_{13} j_{24} j m \rangle \langle j_1 m_1 j_3 m_3 | j_1 j_3 j_{13} m_{13} \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times \langle j_2 m_2 j_4 m_4 | j_2 j_4 j_{24} m_{24} \rangle | j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3 j_4 m_4 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (12.30)$$

С другой стороны, связывая сначала моменты j_1 и j_2 , j_3 и j_4 , а затем j_{12} и j_{34} , получаем:

$$\begin{aligned} |j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3 j_4 m_4\rangle &= \sum_{j_{12}, m_{12}, j_{34}, m_{34}} \left[\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_{12} m_{12} \rangle \times \right. \\ &\quad \times \langle j_3 m_3 j_4 m_4 | j_3 j_4 j_{34} m_{34} \rangle \times \\ &\quad \left. \times |(j_1 j_2) j_{12} m_{12} (j_3 j_4) j_{34} m_{34} \rangle \right] = \\ &= \sum_{j_{12}, m_{12}, j_{34}, m_{34}, j, m} \left[\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_{12} m_{12} \rangle \langle j_3 m_3 j_4 m_4 | j_3 j_4 j_{34} m_{34} \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times \langle j_{12} m_{12} j_{34} m_{34} | j_{12} j_{34} j m \rangle |(j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m \rangle \right]. \end{aligned} \quad (12.31)$$

Подставляя теперь функцию (12.31) в (12.30), опуская суммирование по j и m^1 в последней сумме (12.31), и переходя к $3j$ -символам, в соответствии с (6.9), получаем:

¹ Эти величины в волновой функции левой части выражения (12.30) фиксированы.

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, j | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, j \rangle = [j] [j_{13}, j_{24}, j_{12}, j_{34}]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \sum_{\substack{\text{по всем магнитным} \\ \text{квантовым числам,} \\ \text{кроме } m}} \left[\begin{aligned} & (-1)^{j_{13}-j_{24}+m+j_1-j_3+m_{13}+j_2-j_4+m_{24}+j_1-j_2+m_{12}+j_3-j_4+m_{34}+j_{12}-j_{34}+m} \times \\ & \times \begin{pmatrix} j_{13} & j_{24} & j \\ m_{13} & m_{24} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ m_1 & m_3 & -m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ m_2 & m_4 & -m_{24} \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ m_3 & m_4 & -m_{34} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{34} & j \\ m_{12} & m_{34} & -m \end{pmatrix} \end{aligned} \right]. \quad (12.32)$$

Фазовый множитель этого выражения приводится к виду:

$$(-1)^{j_{13}-j_{24}+j_{12}-j_{34}+2j_1-2j_4+m_{13}+m_{24}+m_{12}+m_{34}+2m}.$$

Вследствие того, что $2m$ - всегда целое число, а $4m$ - всегда четно, величину $2m$ в фазовом множителе можно заменить на $-2m$. Далее, магнитные квантовые числа можно объединить в группы: $m_{13} + m_{24} - m$ и $m_{13} + m_{24} - m$, каждая из которых должна превратиться в нуль, чтобы в (12.32) не исчезали первый и шестой 3j-символы. Следовательно, все магнитные квантовые числа в фазовом множителе можно опустить. К оставшемуся фазовому множителю $(-1)^{j_{13}-j_{24}+j_{12}-j_{34}+2j_1-2j_4}$ присоединяем множитель

$$(-1)^{j_1-j_3-j_{13}+j_3+j_4+j_{34}-j_1-j_2-j_{12}+j_2+j_4+j_{24}},$$

произведя смену знаков магнитных квантовых чисел второго, третьего, четвертого и пятого 3j-символов. Сравнивая преобразованное таким образом выражение (12.32) с определением 9j-символа (12.28), получаем:

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{matrix} \right\} = [j] \sum_{\substack{\text{по всем магнитным} \\ \text{квантовым числам,} \\ \text{кроме } m}} \left[\begin{aligned} & \begin{pmatrix} j_{13} & j_{24} & j \\ m_{13} & m_{24} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ -m_1 & -m_3 & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ -m_2 & -m_4 & m_{24} \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ -m_1 & -m_2 & m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ -m_3 & -m_4 & m_{34} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{34} & j \\ m_{12} & m_{34} & -m \end{pmatrix} \end{aligned} \right].$$

Поскольку коэффициент преобразования, а стало быть, и 9j-символ, не зависит от m , то суммирование по этой переменной сведется к повторению всего выражения $(2j+1)$ - раз. Используя этот факт, и переходя к новым обозначениям:

$$\begin{aligned} j_1 &\rightarrow j_{11}, & j_2 &\rightarrow j_{12}, & j_{12} &\rightarrow j_{13}, & j_3 &\rightarrow j_{21}, & j_4 &\rightarrow j_{22}, & j_{34} &\rightarrow j_{23}, \\ j_{13} &\rightarrow j_{31}, & j_{24} &\rightarrow j_{32}, & j &\rightarrow j_{33}, & -m_1 &\rightarrow m_{11}, & -m_2 &\rightarrow m_{12}, & m_{12} &\rightarrow m_{13}, \\ -m_3 &\rightarrow m_{21}, & -m_4 &\rightarrow m_{22}, & m_{34} &\rightarrow m_{23}, & m_{13} &\rightarrow m_{31}, & m_{24} &\rightarrow m_{32}, & -m &\rightarrow m_{33}, \end{aligned}$$

получаем очень симметричное выражение для $9j$ -символа в виде:

$$\left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} = \sum_{\substack{\text{по всем магнитным} \\ \text{квантовым числам}}} \left[\begin{matrix} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix} \end{matrix} \right], \quad (12.33)$$

где мы произвели изменение порядка $3j$ -символов. Из этой формулы легко получить свойства симметрии $9j$ -символов.

Поменяем местами первые три $3j$ -символа со вторыми тремя $3j$ -символами, увидим, что

$$\left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{13} & j_{23} & j_{33} \end{matrix} \right\}, \quad (12.34)$$

т.е. транспонирование $9j$ -символа оставляет его без изменения. Далее, совершив циклическую перестановку последнего столбца в трех первых $3j$ -символах и одновременно циклически переставим 3-ий из второй тройки $3j$ -символов с остальными, получим в результате:

$$\left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_{13} & j_{11} & j_{12} \\ j_{23} & j_{21} & j_{22} \\ j_{33} & j_{31} & j_{32} \end{matrix} \right\}, \quad (12.35)$$

что четная перестановка любых двух столбцов, а в силу (12.34), и любых двух строк, не меняет $9j$ -символа. Переставим местами 1-ые два столбца в первом, втором и третьем $3j$ -символах и, кроме того, поменяем местами четвертый и пятый $3j$ -символы. Имеем тогда:

$$\left\{ \begin{matrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{matrix} \right\} = (-1)^R \left\{ \begin{matrix} j_{12} & j_{11} & j_{13} \\ j_{22} & j_{21} & j_{23} \\ j_{32} & j_{31} & j_{33} \end{matrix} \right\}. \quad (12.36)$$

Отсюда заключаем, что любая нечетная перестановка строк или столбцов $9j$ -символа приводит к умножению его на фазовый множитель $(-1)^R$, где $R = j_{11} + j_{12} + j_{13} + j_{21} + j_{22} + j_{23} + j_{31} + j_{32} + j_{33}$ - есть сумма всех аргументов $9j$ -символа. Таким образом, сочетание

всех рассмотренных выше свойств позволяет любым образом переставлять строки и столбцы в 9j-символе и, при этом, фазовый множитель появляется лишь в случае нечетной перестановки. Всего имеется 72 свойства симметрии 9j-символа. Любопытно заметить, что 3j-символ, представленный в форме Редже, обладает точно такими же свойствами симметрии.

Из свойства (12.36) следует, в частности, что, если сумма $j_{31} + j_{32} + j_{33}$ является нечетным числом, то 9j-символ с двумя одинаковыми строчками становится равным нулю:

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = 0, \quad (12.37)$$

поскольку сумма $j_{11} + j_{12} + j_{13}$ - всегда целое число.

Интересно также получить еще одно частное значение 9j-символа, который довольно часто будет встречаться на практике. Если в выражении 9j-символа через 3j-символы (12.33) положить $j_{33} = 0$ и для двух 3j-символов, зависящих от момента j_{33} , использовать выражение 3j-символа с двумя нулями [2]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} = \delta(j_1, j_2) \delta(m_1, -m_2) (-1)^{j_1 - m_1} [j_1]^{-\frac{1}{2}}, \quad (12.38)$$

то получим:

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & 0 \end{Bmatrix} = \delta(j_{31}, j_{32}) \delta(j_{13}, j_{23}) [j_{13}, j_{31}]^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_{13} + j_{31}} \times \\ & \times \sum_{\text{по всем } m} (-1)^{-m_{13} - m_{31}} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{13} \\ m_{21} & m_{22} & -m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{31} \\ m_{12} & m_{22} & -m_{31} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Далее, под знаком суммы на время сделаем подстановки:

$$\begin{aligned} j_{11} &\rightarrow j_1, & j_{12} &\rightarrow j_2, & j_{13} &\rightarrow j_3, & j_{21} &\rightarrow l_2, & j_{22} &\rightarrow l_1, & j_{31} &\rightarrow l_3, \\ m_{11} &\rightarrow m_1, & m_{12} &\rightarrow m_2, & m_{13} &\rightarrow m_3, & m_{21} &\rightarrow \mu_2, & m_{22} &\rightarrow -\mu_1, & m_{31} &\rightarrow -\mu_3, \end{aligned}$$

в результате сумма приобретет вид:

$$\sum_{\substack{m_1, m_2, m_3, \\ \mu_1, \mu_2, \mu_3}} (-1)^{-m_3 - \mu_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & j_3 \\ \mu_2 & -\mu_1 & -m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_1 & l_3 \\ m_2 & -\mu_1 & \mu_3 \end{pmatrix}.$$

Переставив местами 1-ый и 2-ой столбцы во втором $3j$ -символе, и одновременно изменив в нем знаки всех проекций моментов на противоположные, вместе с тем, поменяв местами 2-ой и 3-ий столбцы в четвертом $3j$ -символе, вместо полученной суммы будем иметь:

$$\sum_{\substack{m_1, m_2, m_3, \\ \mu_1, \mu_2, \mu_3}} (-1)^{-m_3 - \mu_3 + j_2 + l_1 + l_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & l_1 & l_2 \\ m_3 & \mu_1 & -\mu_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_3 & l_1 \\ m_2 & \mu_3 & -\mu_1 \end{pmatrix}.$$

Сравнивая эту сумму с выражением $6j$ -символа через $3j$ -символы (12.10), предварительно, используя свойство второго $3j$ -символа, заменив $-m_3$ на $\mu_1 - \mu_2$, найдем, что сумма будет равна произведению

$$(-1)^{j_2 + l_3} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}.$$

При получении этого выражения, мы добавили в фазовом множителе недостающее $-l_2$, а затем заменили $-l_2 - \mu_2$ на $l_2 + \mu_2$, воспользовавшись тем, что $l_2 + \mu_2$ - целое число. Теперь, возвращаясь в сумму к старым обозначениям, и подставляя ее в исходное выражение, получаем:

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & 0 \end{Bmatrix} = \\ & = \delta(j_{31}, j_{32}) \delta(j_{13}, j_{23}) [j_{13}, j_{31}]^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_{12} + j_{13} + j_{21} + j_{31}} \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{22} & j_{21} & j_{31} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (12.39)$$

13. Алгебра тензорных операторов

В разделе 9 было показано, что матричные элементы электростатического взаимодействия электронов зависят от матричных элементов сферических функций, которые играют роль операторов, а не собственных функций. Такая ситуация встречается довольно часто и при анализе других взаимодействий, поэтому рассмотрим в общем виде алгебру таких операторов. Самым существенным свойством сферических функций как операторов является то, что они обладают вполне определенными свойствами трансформации по отношению к операциям группы вращений трехмерного пространства, а именно, они преобразуются по ее неприводимым представлениям. Это обстоятельство позволило нам для вычисления матричных элементов сферических функций использовать теорему Вигнера-Эккарта (9.8). Имея в виду дальнейшее применение этой теоремы и в случаях, когда операторами являются не обязательно сферические функции, введем понятие так называемых “неприводимых тензорных операторов”.

13.1. Неприводимые тензорные операторы и их свойства

Неприводимым тензорным оператором ранга k назовем совокупность $(2k+1)$ величин $T_q^{(k)}$, где $q = -k, -k+1, \dots, k-1, k$, которая по своим трансформационным свойствам эквивалентна совокупности $(2k+1)$ сферических функций $Y_{kq}(\vartheta, \varphi)$. Иными словами, можно сказать, что неприводимый тензорный оператор $T^{(k)}$ ранга k , с $(2k+1)$ компонентами $T_q^{(k)}$, образует базис неприводимого представления $D^{(k)}$ группы вращений, т.е. его компоненты под действием элементов группы вращений $R(\alpha, \beta, \gamma)$ преобразуются по закону:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) T_q^{(k)} = \sum_{q'=-k}^k D_{q'q}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma) T_{q'}^{(k)},$$

где $D_{q'q}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma)$ - матричные элементы неприводимого представления $D^{(k)}$ группы вращений, а α, β, γ - эйлеровы углы.

Вследствие того, что свойства преобразования неприводимого тензора могут быть выражены в виде перестановочных соотношений с операторами бесконечно малых поворотов [5], неприводимому тензорному оператору можно дать еще одно определение. Неприводимый тензорный оператор $T^{(k)}$ ранга k представляет собой совокупность $(2k+1)$ операторов $T_q^{(k)}$ с $q = -k, \dots, k$, удовлетворяющих тем же правилам коммутации с операторами углового момента \mathbf{J} , что и сферические функции Y_{kq} . Эти правила коммутации, согласно (4.3), имеют вид:

$$[J_z, T_q^{(k)}] = qT_q^{(k)}, \quad [J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^{(k)}. \quad (13.1)$$

Название тензора таким совокупностям операторов присвоено потому, что величины $T_q^{(k)}$ могут быть получены как линейные комбинации компонент обычных тензоров в декартовой системе координат, а, следовательно, и, наоборот, любые обычные тензоры могут быть представлены в виде комбинаций неприводимых тензоров. Так вектору \mathbf{T} , или тензору первого ранга T_i , соответствует неприводимый тензор ранга $k=1$, при этом, компоненты неприводимого тензора связаны с компонентами вектора следующим образом:¹

$$T_0^{(1)} = T_z, \quad T_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (T_x \pm iT_y) \quad (13.2)$$

Любой тензор второго ранга T_{ik} можно представить в виде:

$$T_{ik} = T\delta_{ik} + T'_{ik} + T''_{ik}, \quad (13.3)$$

где

$$T = \frac{1}{3} \sum_i T_{ii}, \quad T'_{ik} = \frac{1}{2} (T_{ik} - T_{ki}), \quad T''_{ik} = \frac{1}{2} (T_{ik} + T_{ki} - 2T\delta_{ik}).$$

След тензора T инвариантен относительно любых вращений системы координат, поэтому T является неприводимым тензором нулевого ранга

$$T_0^{(0)} = T. \quad (13.4)$$

Из компонент антисимметричного тензора T'_{ik} можно построить неприводимый тензор первого ранга

¹ Фазы компонент неприводимых тензоров, если не оговорено противного, будут выбираться также как и фазы сферических функций в соответствии с выбором Кондона и Шортли.

$$T_0^{(1)} = T'_{xy}, \quad T_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (T'_{yz} \pm iT'_{zx}), \quad (13.5)$$

а из компонент симметричного тензора T''_{ik} - неприводимый тензор второго ранга

$$T_0^{(2)} = -T''_{zz}, \quad T_{\pm 1}^{(2)} = \mp \sqrt{\frac{2}{3}} (T''_{zx} \pm T''_{zy}), \quad T_{\pm 2}^{(2)} = -\sqrt{\frac{1}{6}} (T''_{xx} - T''_{yy} \pm 2iT''_{xy}). \quad (13.6)$$

Аналогичным образом любой тензор более высокого ранга путем симметризации-антисимметризации и свертывания может быть разложен на неприводимые тензоры.

С точки зрения теории групп, вопрос о приведении тензорных операторов к неприводимому виду тесно связан с приведением тензорного представления группы вращений трехмерного пространства. 3^k компонент $T_{i_1 i_2 \dots i_k}$ тензора ранга k образуют базис тензорного представления D , являющегося прямым произведением векторных представлений $D^{(1)}$ группы вращений:

$$D = D^{(1)} \times D^{(1)} \times \dots \times D^{(1)} \quad (k \text{ раз}). \quad (13.7)$$

Приводя представление D к неприводимому виду, мы получаем разложение

$$D = \sum_{\alpha=0}^k c_{\alpha} D^{(\alpha)}, \quad (13.8)$$

где коэффициент c_{α} характеризует кратность вхождения неприводимого представления $D^{(\alpha)}$ в приводимое представление D . Очевидно, имеет место равенство:

$$\sum_{\alpha=0}^k c_{\alpha} (2\alpha + 1) = 3^k. \quad (13.9)$$

Приведение представления D означает переход к новому базису, составленному из компонент неприводимых тензорных операторов $T_q^{(k)}$.

Удобство использования неприводимых тензорных операторов, по сравнению с обычными тензорными операторами, обусловлено возможностью вычисления их матричных элементов на основе теоремы Вигнера-Эккарта (9.8), согласно которой зависимость элементов от магнитных квантовых чисел полностью определяется трансформационными свойствами тензора $T^{(k)}$. Формула (9.8)

$$\langle \gamma J M_J | T_q^{(k)} | \gamma' J' M_J' \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \langle \gamma J \| T^{(k)} \| \gamma' J' \rangle \quad (13.10)$$

является основой в алгебре тензорных операторов. Совокупность величин $\langle \gamma J \| T^{(k)} \| \gamma' J' \rangle$, не зависящих от M_J , q и M_J' составляет приведенную матрицу тензора $T^{(k)}$. Если записать матричный элемент для эрмитовски сопряженного неприводимого тензорного оператора

$$\langle \gamma J M_J | T_q^{(k)+} | \gamma' J' M_J' \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \langle \gamma J \| T^{(k)+} \| \gamma' J' \rangle$$

и иметь в виду, что он должен быть равен элементу

$$\begin{aligned} \langle \gamma' J' M_J' | T_q^{(k)} | \gamma J M_J \rangle^* &= (-1)^{J'-M_J'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M_J' & q & M_J \end{pmatrix} \langle \gamma' J' \| T^{(k)} \| \gamma J \rangle^* = \\ &= (-1)^{J-M_J+J-J'+q} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & -q & M_J' \end{pmatrix} \langle \gamma' J' \| T^{(k)} \| \gamma J \rangle^*, \end{aligned}$$

то для приведенной матрицы тензора $T^{(k)}$ нетрудно найти:

$$\langle \gamma J \| T^{(k)+} \| \gamma' J' \rangle = (-1)^{J-J'} \langle \gamma' J' \| T^{(k)} \| \gamma J \rangle^*. \quad (13.11)$$

Если тензор эрмитов, то [1]:

$$T_q^{(k)+} = (-1)^q T_{-q}^{(k)}, \quad (13.12)$$

и (13.11) сводится к равенству:

$$\langle \gamma J \| T^{(k)} \| \gamma' J' \rangle = (-1)^{J-J'} \langle \gamma' J' \| T^{(k)} \| \gamma J \rangle, \quad (13.13)$$

откуда следует, что приведенная матрица не является эрмитовой.

В дальнейшем нам нередко придется иметь дело со скалярными операторами, для которых

$$\begin{aligned} \langle \gamma J M_J | T_0^{(0)} | \gamma' J' M_J' \rangle &= (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -M_J & 0 & M_J' \end{pmatrix} \langle \gamma J \| T^{(0)} \| \gamma' J' \rangle = \\ &= \delta(J, J') \delta(M_J, M_J') [J]^{-\frac{1}{2}} \langle \gamma J \| T^{(0)} \| \gamma' J \rangle. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Если скалярный оператор положить равным единице: $T_0^{(0)} = 1$, то его диагональный матричный элемент тоже будет равен единице, и из равенства (13.14) найдем:

$$\langle \gamma J \| T^{(0)} \| \gamma' J \rangle = \delta(\gamma, \gamma') [J]^{\frac{1}{2}}. \quad (13.15)$$

Напомним, что аналогичный прием применяется для нахождения приведенных матричных элементов любых операторов. Используя определение оператора, вычисляем непосредственно простейший матричный элемент, и затем из (13.10) находим приведенный элемент.

13.2. Смешанные тензорные операторы

Рассмотренные выше неприводимые тензорные операторы используются для представления некоторых простых типов взаимодействий, таких, например, как взаимодействие атома с внешними электрическим и магнитным полями. Чтобы теорию тензорных операторов распространить на другие члены гамильтониана, такие как электростатическое H_{EL} , спин-орбитальное H_{SO} и другие более сложные взаимодействия, рассмотрим величины

$$X_Q^{(K)} = \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)}, \quad (13.16)$$

где $T_{q_1}^{(k_1)}$ и $U_{q_2}^{(k_2)}$ - есть компоненты двух определенных ранее неприводимых тензорных операторов, а величины $\langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle$ - коэффициенты Клебша-Гордона¹. Под действием операций группы R_3 вращений в трехмерном пространстве правая часть равенства (13.16) будет преобразовываться точно так же, как и функция

$$\sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle |k_1 q_1\rangle |k_2 q_2\rangle,$$

и поскольку это выражение представляет собой состояние результирующего момента $|KQ\rangle$, то и величины $X_Q^{(K)}$ с $Q = -K, -K+1, \dots, K-1, K$ будут преобразовываться согласно неприводимому представлению $D^{(K)}$ группы R_3 . Следовательно, они должны являться компонентами тензорного оператора $X^{(K)}$ ранга K .

К этому выводу можно прийти и с иных позиций, если убедиться в том, что свойства коммутации величин $X_Q^{(K)}$ с компонентами углового момента системы \mathbf{J} имеют вид (13.1):

$$[J_z, X_Q^{(K)}] = QX_Q^{(K)}, \quad [J_{\pm}, X_Q^{(K)}] = [K(K+1) - Q(Q \pm 1)]^{\frac{1}{2}} X_{Q \pm 1}^{(K)}. \quad (13.17)$$

¹ В дальнейшем, ради сокращения записи, в правой части выражения коэффициента Клебша-Гордона мы будем опускать величины складываемых моментов.

Для удобства дальнейших рассуждений допустим, что неприводимый тензорный оператор $T^{(k_1)}$ функционирует в спиновом, а оператор $U^{(k_2)}$ - в орбитальном пространстве системы и момент \mathbf{J} является полным угловым моментом: $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$. Тогда для первого коммутатора (13.17) будем иметь:

$$\begin{aligned} [J_z, X_Q^{(K)}] &= \left[S_z + L_z, \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \right] = \\ &= \left[S_z, \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \right] + \left[L_z, \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \right] = \\ &= \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle [S_z, T_{q_1}^{(k_1)}] U_{q_2}^{(k_2)} + \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{(k_1)} [L_z, U_{q_2}^{(k_2)}] = \\ &= \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle q_1 T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} + \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1}^{(k_1)} q_2 U_{q_2}^{(k_2)} = \\ &= \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle Q T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} = Q X_Q^{(K)}. \end{aligned}$$

Аналогично доказывается справедливость и второго соотношения коммутации. Ясно, что вместо спинового и орбитального моментов и пространств можно использовать любые два независимых пространства.

Введенный выражением (13.16) оператор называют смешанным тензорным оператором¹. Для величин $X_Q^{(K)}$ часто используют другое, более информативное, обозначение:

$$X_Q^{(K)} = \left\{ T^{(k_1)} U^{(k_2)} \right\}_Q^{(K)}. \quad (13.18)$$

В качестве примера найдем смешанный тензорный оператор нулевого ранга, т.е. соответствующий скаляру в результирующем пространстве. Имеем для него:

$$\begin{aligned} \left\{ T^{(k_1)} U^{(k_2)} \right\}_0^{(0)} &= \sum_q \langle k q k - q | 00 \rangle T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)} = \sum_q \begin{pmatrix} k & k & 0 \\ q & -q & 0 \end{pmatrix} T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)} = \\ &= (-1)^k [k]^{-\frac{1}{2}} \sum_q (-1)^{-q} T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)}. \end{aligned}$$

Если мы определим скалярное произведение двух тензорных операторов в виде¹:

¹ Часто его также называют тензорным произведением неприводимых тензорных операторов.

$$(T^{(k)} \cdot U^{(k)}) = \sum_q (-1)^q T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)} = \sum_q T_q^{(k)} U_q^{(k)*}, \quad (13.19)$$

то найдем

$$\{T^{(k)} U^{(k)}\}_0^{(0)} = (-1)^k [k]^{-\frac{1}{2}} (T^{(k)} \cdot U^{(k)}), \quad (13.20)$$

что смешанный оператор нулевого ранга, преобразующийся по представлению $D^{(0)}$, будет отличаться от скалярного произведения операторов множителем² $(-1)^k [k]^{-\frac{1}{2}}$.

13.3. Матричные элементы смешанных тензорных операторов

Допустим, что система состоит из двух независимых частей и пусть оператор $T^{(k_1)}$ действует на первую часть системы, а оператор $U^{(k_2)}$ - на вторую часть системы. Так, например, оператор $T^{(k_1)}$ может действовать на спиновые переменные одной частицы, а оператор $U^{(k_2)}$ - на ее орбитальные переменные, или в двух частичной системе $T^{(k_1)}$ может действовать на координаты и спин одной частицы, а оператор $U^{(k_2)}$ играет такую же роль по отношению ко второй частице.

Пусть нам необходимо вычислить матричный элемент

$$\langle \gamma j_1 j_2 J M_J | X_Q^{(K)} | \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J \rangle,$$

где индексы 1 и 2 нумеруют угловые моменты двух частей системы. Воспользовавшись теоремой Вигнера-Экарта (13.10) относительно суммарного момента, получаем:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma j_1 j_2 J M_J | X_Q^{(K)} | \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J \rangle = \\ & = (-1)^{J-M_J} \langle \gamma j_1 j_2 J \| X^{(K)} \| \gamma' j'_1 j'_2 J' \rangle \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M'_J \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13.21)$$

С другой стороны, развязывая моменты в смешанном тензорном операторе и в функциях, стоящих в обкладках матричного элемента, для этого же элемента будем иметь:

¹ Нетрудно убедиться в том, что в случае тензоров первого ранга, соответствующих векторам, это определение совпадает с определением скалярного произведения векторов.

² Обратим внимание на то, что ранги k , а стало быть, и индексы строчек q , неприводимых тензорных операторов являются целыми числами, и поэтому смена их знаков не приводит к изменению фазовых множителей.

$$\begin{aligned} & \left\langle \gamma j_1 j_2 J M_J \left| X_Q^{(K)} \right| \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J \right\rangle = [J, J', K]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times (-1)^{j_1 - j_2 + M_J + j'_1 - j'_2 + M'_J + k_1 - k_2 + Q} \sum_{\substack{m_1, m_2, \\ m'_1, m'_2, \\ q_1, q_2}} \left[\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ m'_1 & m'_2 & -M'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \right] \\ & \times \left\langle \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \left| T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \right| \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \right\rangle \end{aligned}$$

Далее, раскрывая матричный элемент произведения операторов $\left\langle \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \left| T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \right| \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \right\rangle$ через сумму произведений матричных элементов операторов сомножителей

$$\begin{aligned} & \left\langle \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \left| T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \right| \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \right\rangle = \\ & = \sum_{\gamma''} \left\langle \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \left| T_{q_1}^{(k_1)} \right| \gamma'' j''_1 m''_1 j_2 m_2 \right\rangle \left\langle \gamma'' j''_1 m''_1 j_2 m_2 \left| U_{q_2}^{(k_2)} \right| \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \right\rangle, \end{aligned}$$

и применяя теорему Вигнера-Эккарта для матричных элементов операторов подсистем, предыдущему выражению можно придать вид:

$$\begin{aligned} & \left\langle \gamma j_1 j_2 J M_J \left| X_Q^{(K)} \right| \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J \right\rangle = \\ & = [J, J', K]^{\frac{1}{2}} (-1)^{j_1 - j_2 + M_J + j'_1 - j'_2 + M'_J + k_1 - k_2 + Q} \times \\ & \times \sum_{\substack{m_1, m_2, \\ m'_1, m'_2, \\ q_1, q_2, \\ \gamma''}} \left[\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ m'_1 & m'_2 & -M'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} (-1)^{j_1 - m_1 + j_2 - m_2} \times \right. \\ & \left. \times \begin{pmatrix} j_1 & k_1 & j'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & k_2 & j'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \left\langle \gamma j_1 \left\| T^{(k_1)} \right\| \gamma'' j''_1 \right\rangle \left\langle \gamma'' j''_2 \left\| U^{(k_2)} \right\| \gamma' j'_2 \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (13.22)$$

Если теперь обе стороны равенства (13.21) умножить на величину

$$(-1)^{J - M_J} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M'_J \end{pmatrix},$$

и просуммировать по M_J , M'_J и Q , то его правая часть, в соответствие с соотношением ортогональности $3j$ -символов (6.22), превратится в приведенный матричный элемент

$$\left\langle \gamma j_1 j_2 J \left\| X^{(K)} \right\| \gamma' j'_1 j'_2 J' \right\rangle,$$

в то время как левая часть, с учетом (13.22), представится в виде суммы по всем магнитным квантовым числам и по числу γ'' от произведения шести $3j$ -символов и приведенных элементов. Для преобразования этой суммы, четвертый $3j$ -символ поставим на 1-ое место, предварительно сменив местами два его последних столбца, что

приведет к появлению фазового множителя $(-1)^{-j_1-k_1-j'_1}$. Кроме этого, пятый символ переставим на 2-ое место, проделав с ним такую же процедуру, и приобретаем множитель $(-1)^{j_2+k_2+j'_2}$. Шестой $3j$ -символ переставим на 3-е место, сменив в нем местами два последних столбца и изменив знаки квантовых чисел нижней строки. Последнюю процедуру проделаем и в первом символе, что добавит фазовый множитель $(-1)^{-j_1-j_2-J}$. Если, в дополнение ко всему, произведем еще замену переменных

$$m_1 \rightarrow -m_1, \quad m_2 \rightarrow -m_2, \quad M'_J \rightarrow -M'_J, \quad Q \rightarrow -Q,$$

то для результирующего фазового множителя будем иметь:

$$(-1)^{j_1-j_2+M_J+j'_1-j'_2-M'_J+k_1-k_2-Q+j_1+m_1+j_2+m_2+J-M_J-j_1-k_1-j'_1+j_2+k_2+j'_2-j_1-j_2-J} =$$

$$(-1)^{m_1+m_2-Q-M'_J} = (-1)^{-M_J-M'_J-Q} = 1,$$

а все выражение приобретет вид:

$$[J, J', K]^{\frac{1}{2}} \sum_{\gamma''} \langle \gamma j_1 \| T^{(k_1)} \| \gamma'' j'_1 \rangle \langle \gamma'' j_2 \| U^{(k_2)} \| \gamma' j'_2 \rangle \times$$

$$\times \sum_{\substack{m_1, m_2, M_J, \\ m'_1, m'_2, M'_J, \\ q_1, q_2, Q}} \begin{pmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ m_1 & m'_1 & q_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j'_2 & k_2 \\ m_2 & m'_2 & q_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J' & K \\ M_J & M'_J & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ m'_1 & m'_2 & M'_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & Q \end{pmatrix}.$$

Сумма по шести $3j$ -символам, согласно (12.33), представляет собой $9j$ -символ, поэтому для приведенного элемента смешанного тензорного оператора окончательно найдем:

$$\langle \gamma j_1 j_2 J \| X^{(K)} \| \gamma' j'_1 j'_2 J' \rangle =$$

$$= [J, J', K]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \\ J & J' & K \end{Bmatrix} \sum_{\gamma''} \langle \gamma j_1 \| T^{(k_1)} \| \gamma'' j'_1 \rangle \langle \gamma'' j_2 \| U^{(k_2)} \| \gamma' j'_2 \rangle. \quad (13.23)$$

Это выражение чрезвычайно ценно, так как позволяет вычислять многие практически интересные приведенные матричные элементы. Если положить в нем, например, $K = 0$, то можно получить выражение для матричного элемента скалярного произведения операторов:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \gamma j_1 j_2 J M_J \left| \left(T^{(k)} \cdot U^{(k)} \right) \right| \gamma' j'_1 j'_2 J' M'_J \right\rangle = \\
& = (-1)^k [k]^{\frac{1}{2}} (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -M_J & 0 & M'_J \end{pmatrix} \left\langle \gamma j_1 j_2 J \left\| \left\{ T^{(k)} U^{(k)} \right\}^{(0)} \right\| \gamma' j'_1 j'_2 J' \right\rangle = \\
& = \delta(J, J') \delta(M_J, M'_J) [k]^{\frac{1}{2}} [J]^{-\frac{1}{2}} (-1)^{k+J-M_J+J+M_J+2J} \times \\
& \times [J] \begin{Bmatrix} j_1 & j'_1 & k \\ j_2 & j'_2 & k \\ J & J & 0 \end{Bmatrix} \sum_{\gamma''} \left\langle \gamma j_1 \left\| T^{(k)} \right\| \gamma'' j'_1 \right\rangle \left\langle \gamma'' j_2 \left\| U^{(k)} \right\| \gamma' j'_2 \right\rangle = \\
& = \delta(J M_J, J' M'_J) (-1)^{j'_1+j'_2+J} \begin{Bmatrix} j_1 & k & j'_1 \\ j'_2 & J & j_2 \end{Bmatrix} \sum_{\gamma''} \left\langle \gamma j_1 \left\| T^{(k)} \right\| \gamma'' j'_1 \right\rangle \left\langle \gamma'' j_2 \left\| U^{(k)} \right\| \gamma' j'_2 \right\rangle. \quad (13.24)
\end{aligned}$$

Далее, если положить в уравнении (13.23) $k_2 = 0$, то получим выражение для приведенного матричного элемента оператора, действующего на переменные только первой подсистемы, взятого на функциях всей системы. В самом деле, смешанный тензорный оператор (13.16) в случае, когда ранг второго сомножителя $k_2 = 0$, превращается, с точностью до константы, в оператор, действующий на переменные первой подсистемы:

$$\begin{aligned}
X_Q^{(K)} &= \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 00 | K Q \rangle T_{q_1}^{(k_1)} U_0^{(0)} = \\
&= \sum_{q_1} (-1)^{k_1+Q} [K]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} k_1 & 0 & K \\ q_1 & 0 & -Q \end{pmatrix} T_{q_1}^{(k_1)} U_0^{(0)} = \\
&= (-1)^{k_1+Q} [K]^{\frac{1}{2}} \sum_{q_1} \begin{pmatrix} k_1 & 0 & K \\ q_1 & 0 & -Q \end{pmatrix} T_{q_1}^{(k_1)} U_0^{(0)} = (-1)^{k_1+Q} [K]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\times \sum_{q_1} \delta(k_1, K) \delta(q_1, Q) (-1)^{k_1-q_1} [k_1]^{-\frac{1}{2}} T_{q_1}^{(k_1)} U_0^{(0)} = T_Q^{(K)} U_0^{(0)}. \quad (13.25)
\end{aligned}$$

Полагая, что величина $U_0^{(0)} = 1$, и заменяя $K = k$, $Q = q$, в соответствии с (13.23), будем иметь:

$$\left\langle \gamma j_1 j_2 J \left\| T^{(k)} \right\| \gamma' j'_1 j'_2 J' \right\rangle = \delta(j_2, j'_2) [J, J', k]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ j_1 & j'_1 & k \\ j_2 & j_2 & 0 \end{Bmatrix} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \langle \gamma j_1 \| T^{(k)} \| \gamma' j'_1 \rangle \langle \gamma' j'_2 \| U^{(0)} \| \gamma' j_2 \rangle = \\
& = \delta(j_2, j'_2) [J, J', k]^{\frac{1}{2}} [k, j_2]^{-\frac{1}{2}} (-1)^{J'+k+j_1+j_2} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ j'_1 & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \langle \gamma j_1 \| T^{(k)} \| \gamma' j'_1 \rangle \langle \gamma' j'_2 \| U^{(0)} \| \gamma' j_2 \rangle.
\end{aligned}$$

Вспоминая теперь, что приведенный матричный элемент $\langle \gamma' j'_2 \| U^{(0)} \| \gamma' j_2 \rangle$ от скалярного оператора $U_0^{(0)} = 1$, согласно (13.15), равен $[j_2]^{\frac{1}{2}}$, для приведенного матричного элемента оператора, действующего на переменные только первой подсистемы, найдем:

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma j_1 j_2 J \| T^{(k)} \| \gamma' j'_1 j'_2 J' \rangle = \\
& = \delta(j_2, j'_2) [J, J']^{\frac{1}{2}} (-1)^{J'+k+j_1+j_2} \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ j'_1 & j_2 & j_1 \end{matrix} \right\} \langle \gamma j_1 \| T^{(k)} \| \gamma' j'_1 \rangle.
\end{aligned} \tag{13.26}$$

Если положить в уравнении (13.23) $k_1 = 0$, то путем аналогичных выкладок можно получить выражение для приведенного матричного элемента оператора, действующего на переменные только второй подсистемы. Имеем для него:

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma j_1 j_2 J \| U^{(k')} \| \gamma' j'_1 j'_2 J' \rangle = \\
& = \delta(j_1, j'_1) [J, J']^{\frac{1}{2}} (-1)^{J+k'+j'_1+j'_2} \left\{ \begin{matrix} J & k' & J' \\ j'_2 & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\} \langle \gamma j_2 \| U^{(k')} \| \gamma' j'_2 \rangle.
\end{aligned} \tag{13.27}$$

Иногда нельзя считать, что операторы $T^{(k_1)}$ и $U^{(k_2)}$ действуют на отдельные части системы. Так бывает, например, когда тензоры построены из одних и тех же переменных. Тогда незачем указывать, что J есть сумма j_1 и j_2 (или, что вообще существует какая-то схема связи). Если опустить эти внутренние квантовые числа, то матричный элемент общего вида запишется следующим образом:

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma J M_J | X_Q^{(K)} | \gamma' J' M'_J \rangle = \\
& = [K]^{\frac{1}{2}} (-1)^{k_1-k_2+Q} \sum_{q_1, q_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \langle \gamma J M_J | T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} | \gamma' J' M'_J \rangle =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= [K]^{\frac{1}{2}} (-1)^{k_1 - k_2 + Q} \sum_{q_1, q_2, \gamma'', J'', M_J''} \left[\begin{aligned} &\langle \gamma J M_J | T_{q_1}^{(k_1)} | \gamma'' J'' M_J'' \rangle \times \\ &\times \langle \gamma'' J'' M_J'' | U_{q_2}^{(k_2)} | \gamma' J' M_J' \rangle \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \end{aligned} \right] = \\
&[K]^{\frac{1}{2}} (-1)^{k_1 - k_2 + Q + J - M_J} \sum_{q_1, q_2, \gamma'', J'', M_J''} \left[\begin{aligned} &\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k_1 & J'' \\ -M_J & q_1 & M_J'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J'' & k_2 & J' \\ -M_J'' & q_2 & M_J' \end{pmatrix} \times \\ &\times (-1)^{J'' - M_J''} \langle \gamma J \| T^{(k_1)} \| \gamma'' J'' \rangle \langle \gamma'' J'' \| U^{(k_2)} \| \gamma' J' \rangle \end{aligned} \right].
\end{aligned}$$

В правой части этого выражения второй $3j$ -символ поставим на 1-ое место и переставим два его последних столбца, первый $3j$ -символ поместим на 2-ое место, циклически переставив его столбцы и сменив знаки магнитных квантовых чисел. Третий символ оставим на своем месте, но переставим два его первых столбца. Весь фазовый множитель преобразованного выражения становится таким:

$$(-1)^{k_1 - k_2 + Q + J - M_J + J'' - M_J'' + J + J'' + k_1 + k_2 + K + k_1 + k_2 + J'' + J'} \quad (13.28)$$

Для дальнейшего преобразования полученного выражения обратимся к соотношению (12.8) и сделаем в нем следующие подстановки:

$$\begin{aligned}
j_1 &\rightarrow J, & j_2 &\rightarrow K, & j_3 &\rightarrow J' & l_1 &\rightarrow k_2, & l_2 &\rightarrow J'', & l_3 &\rightarrow k_1, \\
m_1 &\rightarrow -M_J, & m_2 &\rightarrow Q, & m_3 &\rightarrow M_J', & \mu_1 &\rightarrow q_2, & \mu_2 &\rightarrow M_J'', & \mu_3 &\rightarrow -q_1,
\end{aligned}$$

тогда оно приобретет вид:

$$\begin{aligned}
&\sum_{q_1, q_2, M_J'} (-1)^{k_2 + J'' + k_1 + q_2 + M_J'' - q_1} \begin{pmatrix} J & J'' & k_1 \\ -M_J & M_J'' & q_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 & K & k_1 \\ -q_2 & Q & -q_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 & J'' & J' \\ q_2 & -M_J'' & M_J' \end{pmatrix} = \\
&= \left\{ \begin{pmatrix} J & K & J' \\ k_2 & J'' & k_1 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M_J' \end{pmatrix}.
\end{aligned} \quad (13.29)$$

Если теперь к фазовому множителю (13.28) присоединить еще фазовый множитель соотношения (13.29): $(-1)^{k_2 + J'' + k_1 + q_2 + M_J'' - q_1}$, то увидим, что результирующий фазовый множитель

$$\begin{aligned}
&(-1)^{k_1 - k_2 + Q + J - M_J + J'' - M_J'' + J + J'' + k_1 + k_2 + K + k_1 + k_2 + J'' + J' + k_2 + J'' + k_1 + q_2 + M_J'' - q_1} = \\
&= (-1)^{2k_2 + Q + 2J - M_J + K + q_2 - q_1 + J'} = (-1)^{Q + 2J - M_J + K - q_2 - q_1 + J'} = (-1)^{J - M_J + J + K + J'}
\end{aligned}$$

не будет зависеть от индексов суммирования. Тогда сумма по q_1, q_2, M_J'' полного выражения, согласно (13.29), превратится в произведение

$$\left\{ \begin{matrix} J & K & J' \\ k_2 & J'' & k_1 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M'_J \end{matrix} \right),$$

и для матричного элемента окончательно найдем:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma J M_J | X_Q^{(K)} | \gamma' J' M'_J \rangle = \\ & = [K]^{\frac{1}{2}} (-1)^{J+K+J'+J-M_J} \sum_{\gamma'', J''} \left[\left\{ \begin{matrix} J & K & J' \\ k_2 & J'' & k_1 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M'_J \end{matrix} \right) \times \right. \\ & \quad \left. \langle \gamma J \| T^{(k_1)} \| \gamma'' J'' \rangle \langle \gamma'' J'' \| U^{(k_2)} \| \gamma' J' \rangle \right]. \end{aligned}$$

С другой стороны, этот же элемент с использованием теоремы Вигнера-Эккарта можно записать в виде:

$$\langle \gamma J M_J | X_Q^{(K)} | \gamma' J' M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \left(\begin{matrix} J & K & J' \\ -M_J & Q & M'_J \end{matrix} \right) \langle \gamma J \| X^{(K)} \| \gamma' J' \rangle.$$

Сравнивая два последних выражения, для приведенного матричного элемента будем иметь:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma J \| X^{(K)} \| \gamma' J' \rangle = \\ & = [K]^{\frac{1}{2}} (-1)^{J+K+J'} \sum_{\gamma'', J''} \left\{ \begin{matrix} J & K & J' \\ k_2 & J'' & k_1 \end{matrix} \right\} \langle \gamma J \| T^{(k_1)} \| \gamma'' J'' \rangle \langle \gamma'' J'' \| U^{(k_2)} \| \gamma' J' \rangle. \end{aligned} \quad (13.30)$$

Хотя мы получили это соотношение в предположении, что операторы построены из одних и тех же переменных и действуют на всю систему, оно, тем не менее, будет справедливо и для случая, когда операторы действуют на отдельные подсистемы. Конечно, тогда оно будет более слабым утверждением, чем соотношение (13.23). Последнее можно получить из (13.30), если воспользоваться выражениями (13.26) и (13.27) для матричных элементов операторов, действующих на отдельные части системы. Для этого сумму от произведения трех $6j$ -символов, которая появится после подстановки (13.26) и (13.27) в (13.30), следует свернуть в $9j$ -символ в соответствии с выражением (12.29).

13.4. Двойные тензорные операторы

Для вычисления матричных элементов многих физических величин с использованием техники тензорных операторов целесообразно ввести еще так называемые “двойные тензорные операторы”. Говорят, что оператор $T^{(k_1 k_2)}$, имеющий $(2k_1+1)(2k_2+1)$

компонент $T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}$, является двойным тензорным оператором, если он ведет себя как тензор ранга k_1 относительно общего спинового углового момента и как тензор ранга k_2 относительно общего орбитального момента системы. Иными словами, величины $T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}$ являются компонентами двойного тензорного оператора, если они подчиняются следующим перестановочным соотношениям с операторами спинового \mathbf{S} и орбитального \mathbf{L} моментов системы:

$$\begin{aligned} [S_z, T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}] &= q_1 T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}, \quad [S_{\pm}, T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}] = [k_1(k_1 + 1) - q_1(q_1 \pm 1)]^{\frac{1}{2}} T_{q_1 \pm 1 q_2}^{(k_1 k_2)}, \\ [L_z, T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}] &= q_2 T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}, \quad [L_{\pm}, T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}] = [k_2(k_2 + 1) - q_2(q_2 \pm 1)]^{\frac{1}{2}} T_{q_1 q_2 \pm 1}^{(k_1 k_2)}. \end{aligned} \quad (13.31)$$

Эти соотношения служат фундаментом для развития теории двойных тензорных операторов, однако их сходство с уравнениями для обычных неприводимых тензоров настолько очевидно, что нетрудно догадаться, каким образом следует обобщить теорию простых неприводимых тензорных операторов. Например, теорема Вигнера-Эккарта для двойных тензоров будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} &\langle \gamma S L M_S M_L | T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)} | \gamma' S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ &= (-1)^{S+L-M_S-M_L} \langle \gamma S L \| T^{(k_1 k_2)} \| \gamma' S' L' \rangle \begin{pmatrix} S & k_1 & S' \\ -M_S & q_1 & M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & k_2 & L' \\ -M_L & q_2 & M'_L \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13.32)$$

В качестве второго примера запишем выражение приведенного матричного элемента тензорного оператора $T^{(k_1 k_2)}$, действующего только на первую часть системы:

$$\begin{aligned} &\langle \gamma S_1 L_1 S_2 L_2 S L \| T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)} \| \gamma' S'_1 L'_1 S'_2 L'_2 S' L' \rangle = \\ &= \delta(S_2 S'_2) \delta(L_2 L'_2) [S, S', L, L']^{\frac{1}{2}} (-1)^{S_1+L_1+S_2+L_2+k_1+k_2+S'+L'} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} S & k_1 & S' \\ S'_1 & S_2 & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & k_2 & L' \\ L'_1 & L_2 & L_1 \end{Bmatrix} \langle \gamma S_1 L_1 \| T^{(k_1 k_2)} \| \gamma' S'_1 L'_1 \rangle, \end{aligned} \quad (13.33)$$

которое можно рассматривать как обобщение уравнения (13.26).

Компоненты двойного тензора при одновременных вращениях в спиновом и орбитальном пространствах, преобразуются по неприводимому представлению $D^{(k_1)} \times D^{(k_2)}$ группы вращений. Это представление можно привести к неприводимому виду, если перейти к величинам:

$$T_Q^{(k_1 k_2)K} = \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ \rangle T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}, \quad (13.34)$$

которые являются компонентами неприводимых тензорных операторов в пространстве полного момента \mathbf{J} системы. Нетрудно заметить сходство выражения (13.34) с определением смешанных тензорных операторов (13.16). Это сходство станет еще более очевидным, если двойной тензор понимать несколько шире данного выше определения, полагая, что он есть неприводимый тензор ранга k_1 относительно углового момента \mathbf{j}_1 и тензор ранга k_2 относительно момента \mathbf{j}_2 . Ясно тогда, что определенный ранее смешанный тензорный оператор будет частным случаем приведенного двойного тензора, поскольку произведение $T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)}$ является частным случаем двойного тензорного оператора $T_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}$. В общем же случае внутренняя структура двойных тензоров может быть более сложной, чем просто произведение соответствующих тензорных операторов. Например, она может быть линейной комбинацией таких произведений операторов.

Нередко возникает потребность введения смешанных тензорных операторов для двойных тензоров. Их определение тривиально, поэтому мы не будем на этом останавливаться.

13.5. Единичные тензорные операторы

Разработка математического аппарата неприводимых тензорных операторов значительно облегчает расчеты матричных элементов различных взаимодействий, поскольку позволяет в высокой степени использовать симметрию, как рассматриваемой системы, так и самих операторов. Вследствие этого методы расчета небольшого числа типичных операторов охватывают все другие операторы, встречаемые в практических расчетах. Такая типизация вычислений особенно удачно осуществляется при использовании так называемых "единичных тензорных операторов".

По определению одноэлектронный неприводимый тензорный оператор в орбитальном пространстве $u_q^{(k)}$ будем называть единичным тензорным оператором, если его приведенный матричный элемент определяется следующим соотношением¹:

¹ Этот оператор действует на одноэлектронные состояния только одной оболочки nl , поэтому его можно назвать однооболочечным. В дальнейшем при рассмотрении

$$\langle nl \| u^{(k)} \| n'l' \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l') \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (13.35)$$

Свойства преобразования единичного тензора точно такие же, как и свойства преобразования любого неприводимого тензорного оператора того же ранга, а его приведенный матричный элемент на состояниях одной и той же электронной оболочки равен единице. Следует, однако, отметить, что, если ранг оператора $k = 0$, то как было показано ранее соотношением (13.15), при допущении, что скаляр $u_0^{(0)} = 1$, приведенный элемент единичного оператора нулевого ранга будет определяться выражением:

$$\langle nl \| u^{(0)} \| n'l' \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l') [l]^{-\frac{1}{2}}. \quad (13.35a)$$

Единичный тензорный оператор первого ранга очень просто связан с оператором орбитального момента количества движения. Для установления этой связи запишем матричный элемент оператора l_z на своих собственных функциях. Имеем в соответствии с (4.3):

$$\langle l m_l | l_z | l' m'_l \rangle = \delta(l, l') \delta(m_l, m'_l) m_l. \quad (13.36)$$

С другой стороны, при вычислении этого же элемента по теореме Вигнера-Эккарта найдем:

$$\langle l m_l | l_z | l' m'_l \rangle = (-1)^{l-m_l} \langle l \| l^{(1)} \| l' \rangle \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m_l & 0 & m'_l \end{pmatrix}. \quad (13.37)$$

Подставляя сюда значение $3j$ -символа [6]

$$\begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} = \delta(j, j') \delta(m, m') (-1)^{j-m} m [j(j+1)(2j+1)]^{-\frac{1}{2}}, \quad (13.38)$$

и сравнивая выражения (13.36) и (13.37), для приведенного элемента оператора орбитального момента на своих собственных функциях будем иметь:

$$\langle l \| l^{(1)} \| l' \rangle = \delta(l, l') [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (13.39)$$

Из сопоставления (13.39) с определением единичного тензорного оператора (13.35) заключаем, что:

$$u_q^{(1)} = [l(l+1)(2l+1)]^{-\frac{1}{2}} l_q^{(1)}. \quad (13.40)$$

С единичными тензорными операторами можно производить такие же операции, как и с обычными неприводимыми тензорными операторами. Так, например, оператор:

$$U_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N u_q^{(k)}(i) \quad (13.41)$$

представляет собой многоэлектронный единичный тензорный оператор, составленный из q -ых компонент одноэлектронных операторов ранга k , действующих на переменные i -го электрона. Смешанный тензорный оператор двух единичных тензорных операторов, один из которых действует на координаты i -го, а второй - j -го электрона, представляется в виде:

$$t_q^{(k_1 k_2)k}(i, j) = \sum_{q_1, q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | kq \rangle u_{q_1}^{(k_1)}(i) u_{q_2}^{(k_2)}(j). \quad (13.42)$$

Соответствующий ему многоэлектронный оператор будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} T_q^{(k_1 k_2)k} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N t_q^{(k_1 k_2)k}(i, j) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | kq \rangle \left[U_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} - \sum_{i=1}^N u_{q_1}^{(k_1)}(i) u_{q_2}^{(k_2)}(i) \right]. \end{aligned} \quad (13.43)$$

Единичный тензорный оператор, определенный равенством (13.35), был назван орбитальным единичным тензором для того, чтобы отличить его от подобного спинowego тензорного оператора. Этот последний оператор может быть получен из определения (13.39) подстановкой величин $s_q^{(1)}$ вместо $l_q^{(1)}$. Однако, в виду того, что спиновой единичный оператор может быть лишь оператором первого ранга, в качестве его используется сам оператор спинowego момента количества движения $s_q^{(1)}$. Приведенный матричный элемент его имеет вид:

$$\langle s \| s^{(1)} \| s' \rangle = \delta(s, s') [s(s+1)(2s+1)]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13.44)$$

Если нас будут интересовать двойные многоэлектронные единичные тензорные операторы одно частичного типа, то они, в частности, будут записываться так:

$$V_{q_1 q_2}^{(1k)} = \sum_i v_{q_1 q_2}^{(1k)}(i) = \sum_i s_{q_1}^{(1)}(i) u_{q_2}^{(k)}(i), \quad (13.45)$$

при этом одноэлектронные приведенные матричные элементы оператора $v^{(1k)}$ будут определяться выражением:

$$\langle sl \| v^{(1k)} \| s'l' \rangle = \delta(s, s') \delta(l, l') \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13.46)$$

14. Конфигурация двух эквивалентных электронов

Для знакомства с практической стороной техники тензорных операторов обратимся к детальному рассмотрению спектров атомов с конфигурацией из двух эквивалентных электронов. Поскольку в первой части нашего пособия в качестве примеров в основном анализировались d -оболочки, то сейчас рассмотрим конфигурацию f^2 , состоящую из двух f -электронов. Долгое время конфигурация $4f^2$ была известна только как возбужденная конфигурация атома La II, однако в предвоенные годы было показано, что она является основной конфигурацией иона Pr IV, и сравнительно недавно конфигурация $4f^2$ была обнаружена также в виде основной у иона Ce III.

В этом разделе в качестве возмущений подробно рассмотрим кулоновское взаимодействие электронов H_{EL} , спин-орбитальное взаимодействие H_{SO} , взаимодействие с внешним магнитным полем H_Z , магнитное сверхтонкое взаимодействие H_{HFS} и магнитное спин-спиновое взаимодействие H_{SS} . Все эти взаимодействия не образуют полного гамильтониана, но тот общий подход, который будет использоваться, сделает ясным, как обращаться и с другими взаимодействиями. Кроме указанных взаимодействий, в настоящее время принимаются во внимание магнитные взаимодействия между спином одного и орбитальным моментом другого электрона H_{SOO} , взаимодействие между орбитальными моментами разных электронов H_{OO} , учитывается влияние квадрупольного момента ядра, а также эффективные взаимодействия, обусловленные примесью состояний возбужденных конфигураций.

Все вычисления будем проводить в несколько этапов. Вначале гамильтониан возмущения выразим через тензорные операторы, затем угловые части матричных элементов вычислим с помощью формул предыдущего раздела и, наконец, полные матричные элементы представим через радиальные параметры рассматриваемых взаимодействий.

14.1. Кулоновское взаимодействие электронов

Оператор H_{EL} , по существу, мы уже выражали через тензорные операторы, когда полином Лежандра от косинуса угла между радиус-векторами электронов записывали через сферические функции (9.5). Единственное изменение, которое мы сейчас произведем, это вместо сферических функций введем так называемые “тензорные операторы сферических функций”, $C_q^{(k)}$, определив их как величины пропорциональные сферическим функциям

$$C_q^{(k)}(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{kq}(\vartheta, \varphi). \quad (14.1)$$

Полином Лежандра $P_k(\cos \omega)$ (9.5), в соответствии с (13.19), теперь запишется как скалярное произведение:

$$P_k(\cos \omega) = \sum_q C_{kq}(i) C_{kq}^*(j) = (C_k(i) \cdot C_k(j)) \quad (14.2)$$

двух операторов сферических функций, действующих на переменные i -го и j -го электронов. Таким образом, кулоновское взаимодействие приобретет вид суммы скалярных произведений неприводимых тензорных операторов:

$$H_{\text{EL}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j>i=1}^N \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j)). \quad (14.3)$$

В случае эквивалентных электронов его можно записать так:

$$H_{\text{EL}}(\text{экв. эл-ны } l\text{-оболочки}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j>i=1}^N \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (u^{(k)}(i) \cdot u^{(k)}(j)) \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2, \quad (14.3a)$$

где $u^{(k)}$ - единичные тензорные операторы, а величины $\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle$ представляют собой приведенные матричные элементы операторов (14.1) сферических функций.

При вычислении угловых частей матричных элементов кулоновского взаимодействия двух электронной конфигурации нас будут интересовать элементы вида:

$$\langle s_1 l_1 s_2 l_2 S L M_S M_L | (C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2)) | s_1 l_1 s_2 l_2 S L M_S M_L \rangle.$$

Волновые функции, на которых их следует вычислять, являются произведениями собственных функций полного спинового и полного орбитального моментов атома $|S M_S L M_L\rangle$, и могут быть получены,

посредством сложения моментов отдельных электронов. При этом, принцип Паули автоматически будет выполнен, если сумма $l_1 + l_2 + S + L$ окажется четным числом. В самом деле, вследствие того, что спиновая функция системы двух электронов:

$$|SM_S\rangle = \sum_{m_{s1}, m_{s2}} \langle s_1 m_{s1} s_2 m_{s2} | SM_S \rangle |s_1 m_{s1}\rangle |s_2 m_{s2}\rangle$$

при перестановке электронов местами, согласно свойству симметрии (12.18) коэффициентов Клебша-Гордона, умножается на фазовый множитель $(-1)^{s_1+s_2-S}$, и аналогично их орбитальная функция

$$|LM_L\rangle = \sum_{m_{l1}, m_{l2}} \langle l_1 m_{l1} l_2 m_{l2} | LM_L \rangle |l_1 m_{l1}\rangle |l_2 m_{l2}\rangle$$

при этой операции умножается на фазовый множитель $(-1)^{l_1+l_2-L}$, вся функция обладает свойством:

$$|(s_2 l_2 s_1 l_1) SLM_S M_L\rangle = (-1)^{1+l_1+l_2-S-L} |(s_1 l_1 s_2 l_2) SLM_S M_L\rangle. \quad (14.4)$$

Таким образом, волновые функции полученные, посредством сложения моментов отдельных электронов, окажутся антисимметричными по отношению к перестановке электронов, если сумма $l_1 + l_2 + S + L$ будет четным числом. Следовательно, у конфигурации эквивалентных электронов l^2 разрешенными состояниями будут состояния только тех термов, для которых сумма $S + L$ - четна, а состояния с нечетной суммой $S + L$ будут запрещены. Так как величина суммарного спина S системы двух электронов может быть равна только 0 или 1, выбор какого-либо из этих значений фиксирует и величину суммарного орбитального момента L .

Вследствие независимости кулоновского взаимодействия (14.3) от спиновых переменных, для матричного элемента скалярного произведения, с использованием (13.24), будем иметь:

$$\begin{aligned} \langle s_1 l_1 s_2 l_2 SLM_S M_L | (C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2)) | s_1 l'_1 s_2 l'_2 SLM_S M_L \rangle = \\ = \langle l_1 l_2 LM_L | (C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2)) | l'_1 l'_2 L'M'_L \rangle = \\ = (-1)^{l'_1+l_2+L} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l'_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l'_2 \rangle \begin{Bmatrix} l_1 & k & l'_1 \\ l'_2 & L & l_2 \end{Bmatrix}. \end{aligned}$$

В интересующем нас случае эквивалентных электронов найдем:

$$\begin{aligned}
& \langle l^2 SLM_S M_L | (C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2)) | l^2 SLM_S M_L \rangle = \\
& = \langle l^2 LM_L | (C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2)) | l^2 LM_L \rangle = (-1)^L \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l & L & l \end{Bmatrix}. \quad (14.5)
\end{aligned}$$

Для дальнейшего преобразования полученного выражения необходимы значения приведенных матричных элементов операторов сферических функций, которые очень просто связаны с приведенными матричными элементами самих сферических функций. Используя соотношения (14.1) и (9.16), имеем для них:

$$\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle = (-1)^l [l, l']^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (14.6)$$

Подставляя эту формулу в выражение (14.5), получаем:

$$\begin{aligned}
& \langle l^2 SLM_S M_L | (C^{(k)}(1) \cdot C^{(k)}(2)) | l^2 SLM_S M_L \rangle = \\
& = (-1)^L [l] \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l & L & l \end{Bmatrix}. \quad (14.7)
\end{aligned}$$

Окончательно для матричных элементов кулоновского взаимодействия, вычисленных на полных радиальных и угловых функциях конфигурации l^2 , находим выражение:

$$\langle l^2 SLM_S M_L | H_{\text{EL}} | l^2 SLM_S M_L \rangle = [l]^2 (-1)^L \sum_k \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l & L & l \end{Bmatrix} F^k(nl, nl), \quad (14.8)$$

где радиальные интегралы $F^k(nl, nl)$ определены в (9.22).

В интересующем нас случае f -электронов оно становится таким:

$$\langle f^2 SLM_S M_L | H_{\text{EL}} | f^2 SLM_S M_L \rangle = 49(-1)^L \sum_k \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} 3 & k & 3 \\ 3 & L & 3 \end{Bmatrix} F^k(n3, n3).$$

Для того чтобы $3j$ и $6j$ -символы в (14.8) были отличны от нуля тройка чисел 3 , k и 3 должна удовлетворять условию треугольника, и, кроме того, их сумма $3+k+3$ должна быть четна. Это требование ограничивает суммирование по k только четырьмя слагаемыми с $k = 0, 2, 4$ и 6 . Подставляя сюда значения $3j$ и $6j$ -символов, и переходя, в соответствии с соотношениями (9.24),

$$F_0 = F^0, \quad F_2 = F^2 / 225, \quad F_4 = F^4 / 1089, \quad F_6 = 25F^6 / 184041,$$

к радиальным интегралам $F_k(n3, n3)$ с нижними индексами, для энергий термов конфигурации f^2 найдем:

$$\begin{aligned}
E(^3H) &= F_0 - 25F_2 - 51F_4 - 13F_6, & E(^3F) &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6, \\
E(^1G) &= F_0 - 30F_2 + 97F_4 + 78F_6, & E(^1D) &= F_0 - 19F_2 - 99F_4 + 715F_6, \\
E(^1I) &= F_0 + 25F_2 + 9F_4 + F_6, & E(^3P) &= F_0 + 45F_2 + 33F_4 - 1287F_6, \\
E(^1S) &= F_0 + 60F_2 + 198F_4 + 1716F_6.
\end{aligned} \tag{14.9}$$

14.2. Спин-орбитальное взаимодействие

Гамильтониан $H_{\text{SO}} = \sum_i \xi(r_i)(\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i)$ спин-орбитального взаимодействия (2.8) уже имеет вид смешанного тензорного оператора, так что можно непосредственно приступить к вычислению его матричных элементов. Для угловой части матричного элемента i -го члена суммы, согласно (13.24), получаем¹:

$$\begin{aligned}
& \langle l^2 SLJM_J | (s_i^{(1)} \cdot l_i^{(1)}) | l^2 S'L'J'M'_J \rangle = \\
& = \delta(J, J') \delta(M_J, M'_J) (-1)^{S'+L+J} \begin{Bmatrix} S & 1 & S' \\ L' & J & L \end{Bmatrix} \langle S || s_i^{(1)} || S' \rangle \langle L || l_i^{(1)} || L' \rangle.
\end{aligned} \tag{14.10}$$

Отсюда сразу видим, что матрица спин-орбитального взаимодействия диагональна по квантовым числам J и M_J . Кроме того, из условий треугольников аргументов $6j$ -символа следует, что для спиновых и орбитальных моментов должны выполняться следующие правила отбора: $\Delta S, \Delta L = 0, \pm 1$, т.е. отличны от нуля только такие элементы, которые связывают одноименные термы, либо термы, соседние по мультиплетности и по величине орбитального момента.

Матричные элементы, диагональные по терму, т.е. элементы при $S' = S$ и $L' = L$, вследствие того, что [6]:

$$\begin{Bmatrix} S & 1 & S \\ L & J & L \end{Bmatrix} = (-1)^{S+L+J} \frac{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)}{[S(2S+1)(2S+2)L(2L+1)(2L+2)]^{\frac{1}{2}}}, \tag{14.11}$$

становятся пропорциональными выражению: $J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)$, которое в точности совпадает с матричными элементами оператора $2(\mathbf{SL})$, вычисленными на функциях терма в $SLJM_J$ -схеме. Таким образом, приходим к уже известному нам результату: в пределах терма матричные элементы

¹ Следует обратить внимание на то, что в последующем выражении нижний индекс i у тензорных операторов $s_i^{(1)}$ и $l_i^{(1)}$ является номером электрона, а не компонентой тензорных операторов.

спин-орбитального взаимодействия могут быть получены с помощью эквивалентного оператора $\lambda(\mathbf{SL})$, где λ - константа спин-орбитального взаимодействия. Это утверждение сразу же приводит и к правилу интервалов Ланде.

Величины $\langle S \| s_i^{(1)} \| S' \rangle$ и $\langle L \| l_i^{(1)} \| L' \rangle$, присутствующие в выражении (14.10), представляют собой приведенные матричные элементы операторов спинового и орбитального момента i -го электрона, взятые на функциях полного спинового и орбитального момента соответственно всей двух электронной системы. Для их вычисления можем воспользоваться формулами, которые были получены в разделе 13 для матричных элементов операторов, действующих на отдельные части системы. Согласно (13.26), для первого электрона, который будем считать первой подсистемой, находим:

$$\langle S \| s_1^{(1)} \| S' \rangle = (-1)^{S'+1+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} [S, S']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S' \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \langle s \| s^{(1)} \| s \rangle, \quad (14.12a)$$

$$\langle L \| l_1^{(1)} \| L' \rangle = (-1)^{L'+1+l+l} [L, L']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L' \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \langle l \| l^{(1)} \| l \rangle. \quad (14.12b)$$

В этих выражениях величины $\langle s \| s^{(1)} \| s \rangle$ и $\langle l \| l^{(1)} \| l \rangle$ являются приведенными матричными элементами операторов спина и орбитального момента электрона, взятыми уже на своих собственных функциях, и они, согласно (13.44) и (13.39), соответственно равны: $(\frac{3}{2})^{\frac{1}{2}}$ и $[l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}}$. Аналогичным образом, для второго электрона, рассматриваемого в качестве второй подсистемы, по формуле (13.26) получаем:

$$\langle S \| s_2^{(1)} \| S' \rangle = (-1)^{S'+1+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} [S, S']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S' \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \langle s \| s^{(1)} \| s \rangle, \quad (14.13a)$$

$$\langle L \| l_2^{(1)} \| L' \rangle = (-1)^{L'+1+l+l} [L, L']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L' \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \langle l \| l^{(1)} \| l \rangle. \quad (14.13b)$$

Заметим, что произведения элементов $\langle S \| s_i^{(1)} \| S' \rangle \langle L \| l_i^{(1)} \| L' \rangle$ для первого и второго электронов равны между собой, поскольку отличающие их фазовые множители: $(-1)^{S'+L'}$ и $(-1)^{S+L}$, в силу четности показателей степеней, равны единице. Используя приведенные выше формулы (14.10), (14.12), (14.13), для матричных

элементов спин-орбитального взаимодействия, вычисленных на полных радиальных и угловых функциях конфигурации f^2 , получаем выражение:

$$\begin{aligned} \langle f^2 SLJM_J | H_{so} | f^2 S'L'J'M'_J \rangle = & -\delta(J, J')\delta(M_J, M'_J)(-1)^{S'+L+J} \times \\ & \times 6(14)^{\frac{1}{2}} \zeta_{nf} [S, S', L, L']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S' \\ L' & J & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S' \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L' \\ 3 & 3 & 3 \end{matrix} \right\}, \end{aligned} \quad (14.14)$$

где ζ_{nf} - одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, определенный равенством (10.13).

Если сейчас с использованием двух рассмотренных взаимодействий попытаться сравнить теорию с экспериментом, то необходимо будет составить матрицы энергии в $SLJM_J$ -схеме, порядок которых определяется порядком матриц спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрим в качестве примера ион трехвалентного празеодима. Экспериментально найденные положения уровней энергии конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} , взятые с сайта NIST Atomic Spectra Database, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Уровни энергии свободного иона Pr IV .

Конфигурация	Терм	J	Энергия (см^{-1})
$4f^2$	3H	4	0.0
		5	2152.1
		6	4389.1
	3F	2	4996.6
		3	6415.2
		4	6854.7
	1G	4	9921.2
	1D	2	17334.4
	3P	0	21389.8
		1	22007.5
		2	23160.6
	1I	6	22211.5

В таблице отсутствуют сведения об одном, самом верхнем, уровне 1S_0 основной конфигурации $4f^2$, по-видимому, из-за того, что он не был экспериментально наблюден.

Вследствие того, что компоненты мультиплетов с $J = 1$, $J = 3$ и $J = 5$ встречаются только по одному разу у термов 3P , 3F и 3H

соответственно, их энергии равны диагональным элементам матрицы энергии. Компонента мультиплетов с $J = 0$ имеется у термов 1S и 3P , а компонента с $J = 6$ – у термов 3H и 1I , поэтому для нахождения их энергий необходимо будет привести к диагональному виду две матрицы 2-го порядка. Для нахождения же энергий компонент мультиплетов с $J = 2$ и 4 придется найти собственные значения двух матриц 3-го порядка, поскольку эти значения J встречаются у термов $^3P, ^1D, ^3F$ и $^3F, ^1G, ^3H$ соответственно. Матрица третьего порядка, для $J = 4$, например, составленная с использованием выражений (14.9) и (14.14), имеет вид [7]:

$$\begin{array}{ccc} |^3H_4\rangle & |^1G_4\rangle & |^3F_4\rangle \\ \left(\begin{array}{ccc} -25F_2 - 51F_4 - 13F_6 - 3\zeta_{nf} & -(\frac{10}{3})^{\frac{1}{2}}\zeta_{nf} & 0 \\ -(\frac{10}{3})^{\frac{1}{2}}\zeta_{nf} & -30F_2 + 97F_4 + 78F_6 & (\frac{11}{3})^{\frac{1}{2}}\zeta_{nf} \\ 0 & (\frac{11}{3})^{\frac{1}{2}}\zeta_{nf} & -10F_2 - 33F_4 - 286F_6 + \frac{3}{2}\zeta_{nf} \end{array} \right) \end{array},$$

где опущен радиальный интеграл F_0 , который входит в энергии всех термов с одним и тем же коэффициентом, равным единице, обеспечивая один и тот же сдвиг всех уровней энергии на величину F_0 .

Диагонализируя матрицы и добиваясь наилучшего совпадения всех собственных значений с наблюдаемыми энергиями уровней, мы обнаружили, что этого можно достичь со стандартным отклонением (11.7) $\sigma = 125 \text{ см}^{-1}$, а для параметров кулоновского и спин-орбитального взаимодействий при этом нашли следующие значения: $F_2 = 315.2 \text{ см}^{-1}$, $F_4 = 49.1 \text{ см}^{-1}$, $F_6 = 4.8 \text{ см}^{-1}$, $\zeta_{4f} = 757.4 \text{ см}^{-1}$. Вычисления показали, что не наблюдаемый уровень 1S_0 должен располагаться на 50050.7 см^{-1} .

Теоретическое описание экспериментального спектра можно значительно улучшить, если выйти за рамки одно конфигурационного приближения и, кроме того, наряду со спин-орбитальным взаимодействием, принять во внимание и другие релятивистские взаимодействия. Рассмотрению эффектов конфигурационного взаимодействия будет посвящен раздел 19. Что же касается релятивистских взаимодействий, то их гамильтонианы даются уравнением Брейта, представляющим собой записанное с точностью до членов порядка $(v/c)^2$ релятивистски-инвариантное уравнение Шредингера многоэлектронного атома [19]. В него входят:

$$H_1 = -\frac{1}{8m^3c^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^4$$

- оператор, учитывающий релятивистский эффект зависимости массы электронов от скорости;

$$H_2 = H_{\text{оо}} = -\frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_{j<i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \left[(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) + \frac{(\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i) \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^2} \right]$$

- оператор, учитывающий эффекты запаздывания электромагнитного поля, вызванного электроном, называемый еще оператором взаимодействия орбита-орбита;

$$H_3 = H'_3 + H''_3 = \frac{Z\pi e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i) - \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2c^2} \sum_{j<i=1}^N \delta(\mathbf{r}_{ij})$$

- операторы контактного взаимодействия электрона с ядром H'_3 и электронов друг с другом H''_3 , эффективно учитывающие релятивистские эффекты при взаимодействии;

$$H_4 = H'_4 + H''_4 = \frac{e^2 \hbar}{2m^2c^2} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i^3} ([\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i] \mathbf{s}_i) - \sum_{j<i=1}^N \frac{1}{r_{ij}^3} ([\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i] \mathbf{s}_i) + \sum_{j<i=1}^N \frac{2}{r_{ij}^3} ([\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j] \mathbf{s}_i) \right\}$$

- полный оператор спин-орбитального взаимодействия, включающий взаимодействие спин-своя орбита ($H_{\text{со}} \sim (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i)$) и спин-чужая орбита ($H_{\text{соо}} \sim (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_j)$);

$$\begin{aligned} H_5 = H_{\text{сс}} = H'_5 + H''_5 = \\ = -\frac{8\pi e^2 \hbar^2}{3m^2c^2} \sum_{j<i=1} (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{e^2 \hbar^2}{m^2c^2} \sum_{j<i=1} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) - \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \end{aligned}$$

- операторы спин-спинового взаимодействия между электронами. В вышеприведенных формулах: \mathbf{p}_i - импульс i -го электрона, \mathbf{s}_i - его спиновый момент, Ze - заряд ядра, $\delta(\mathbf{r})$ - δ -функция Дирака от векторного аргумента, а остальные величины ранее уже были определены.

При проведении вычислений в рамках одной конфигурации из всех членов релятивистского гамильтониана, помимо обычного спин-

орбитального взаимодействия H_{SO} , необходимо будет принять во внимание только взаимодействия орбита-орбита, спин-чужая орбита и спин-спиновые взаимодействия, поскольку остальные операторы приведут лишь к общему сдвигу энергии всей конфигурации.

Из трех гамильтонианов взаимодействий H_{OO} , H_{SOO} и H_{SS} сложнее всего представить в виде неприводимых тензорных операторов взаимодействие орбита-орбита. Однако, как было показано Вайборном [13], учет его приводит просто к изменению параметров электростатического взаимодействия электронов и при феноменологическом подходе к делу это взаимодействие можно явно во внимание не принимать. Гамильтониан H_{SS} является самым простым для преобразования, и, тем не менее, его выражение через неприводимые тензоры может служить прекрасным примером, демонстрирующим, как эту процедуру приходится осуществлять.

14.3. Магнитные спин-спиновые взаимодействия

Оператор спин-спинового взаимодействия электронов записывается в виде:

$$H_{SS} = 4\beta^2 \sum_{j>i} \left\{ -\frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{r_{ij}^3} \left[(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) - \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \right\}, \quad (14.15)$$

где $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора. Первое слагаемое этого выражения представляет собой контактное взаимодействие электронов (их спинов). Это взаимодействие не содержит орбитальных операторов, и поэтому оказывается несущественным для расщепления термов, обеспечивая только их общий сдвиг. В связи с этим, мы можем его опустить и в дальнейшем под спин-спиновым взаимодействием понимать оператор

$$H_{SS} = 4\beta^2 \sum_{j>i} \left[\frac{(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]. \quad (14.16)$$

Главная трудность, возникающая при представлении этого оператора через неприводимые тензоры, связана с наличием высоких обратных степеней величины r_{ij} . В качестве первого шага разделим в нем спиновые и орбитальные части путем изменения схемы связи четырех тензорных операторов:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) / r_{ij}^3 - 3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{ij}) / r_{ij}^5 &= (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) / r_{ij}^3 - 9\{r_{ij}^{(1)} s_i^{(1)}\}^{(0)} \{r_{ij}^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(0)} / r_{ij}^5 = \\
&= (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) / r_{ij}^3 - \\
-9r_{ij}^{-5} \sum_{k,t} \langle (11)k, (11)t, 0 | (11)0, (11)0, 0 \rangle &\{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(k)} \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(t)} \}^{(0)} = \\
&= (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) / r_{ij}^3 - 9r_{ij}^{-5} \sum_k [k] \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ k & k & 0 \end{Bmatrix} \{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(k)} \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(k)} \}^{(0)}.
\end{aligned} \tag{14.17}$$

Вследствие того, что входящая в $9j$ -символ тройка аргументов $(1, 1, k)$ должна удовлетворять условию треугольника, индекс суммирования k может принимать только три значения: 0, 1 и 2. Первый член суммы с $k = 0$ будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
-9r_{ij}^{-5} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ k & k & 0 \end{Bmatrix} \{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(k)} \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(k)} \}^{(0)} &= \\
= -9r_{ij}^{-5} \begin{Bmatrix} 110 \\ 110 \end{Bmatrix} \frac{1}{3} r_{ij}^2 (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) &= -3r_{ij}^{-3} \frac{1}{3} (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) = -(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) / r_{ij}^3,
\end{aligned} \tag{14.18}$$

и поэтому взаимно компенсируется с первым членом всего выражения (14.17). Во втором члене суммы с $k = 1$ будет присутствовать оператор $\{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(1)} \}$, который можно представить как $i(2)^{-\frac{1}{2}} [\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}]$, где $[\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}]$ - обычное векторное произведение двух векторов. В самом деле, коэффициенты в разложении:

$$\{a^{(1)} b^{(1)}\}_q^{(1)} = \sum_{q_1, q_2} \langle 1q_1 1q_2 | 1q \rangle a_{q_1}^{(1)} b_{q_2}^{(1)} \tag{14.19}$$

имеют значения:

$$\begin{aligned}
\langle 1110 | 11 \rangle &= (2)^{-\frac{1}{2}}, & \langle 1011 | 11 \rangle &= -(2)^{-\frac{1}{2}}, \\
\langle 111-1 | 10 \rangle &= (2)^{-\frac{1}{2}}, & \langle 1-111 | 10 \rangle &= -(2)^{-\frac{1}{2}}, \\
\langle 101-1 | 1-1 \rangle &= (2)^{-\frac{1}{2}}, & \langle 1-110 | 1-1 \rangle &= -(2)^{-\frac{1}{2}},
\end{aligned} \tag{14.20}$$

поэтому:

$$\{a^{(1)} b^{(1)}\}_1^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_1^{(1)} b_0^{(1)} - a_0^{(1)} b_1^{(1)}],$$

$$\begin{aligned}\{a^{(1)}b^{(1)}\}_0^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a_1^{(1)}b_{-1}^{(1)} - a_{-1}^{(1)}b_1^{(1)}], \\ \{a^{(1)}b^{(1)}\}_{-1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a_0^{(1)}b_{-1}^{(1)} - a_{-1}^{(1)}b_0^{(1)}].\end{aligned}\quad (14.21)$$

Записывая далее вектор

$$\mathbf{c} = \{a^{(1)}b^{(1)}\}_1^{(1)} \mathbf{e}_1 + \{a^{(1)}b^{(1)}\}_0^{(1)} \mathbf{e}_0 + \{a^{(1)}b^{(1)}\}_{-1}^{(1)} \mathbf{e}_{-1}, \quad (14.22)$$

и имея в виду, что:

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y), & \mathbf{e}_0 &= \mathbf{e}_z, & \mathbf{e}_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y), \\ a_1^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y), & a_0^{(1)} &= a_z, & a_{-1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \\ b_1^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(b_x + ib_y), & b_0^{(1)} &= b_z, & b_{-1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(b_x - ib_y),\end{aligned}\quad (14.23)$$

получаем для него выражение:

$$\mathbf{c} = \frac{i}{\sqrt{2}}[(a_y b_z - a_z b_y)\mathbf{e}_x + (a_z b_x - a_x b_z)\mathbf{e}_y + (a_x b_y - a_y b_x)\mathbf{e}_z] = \frac{i}{\sqrt{2}}[\mathbf{a} \mathbf{b}].$$

Откуда заключаем, что векторное произведение $[\mathbf{a} \mathbf{b}]$ и оператор $\{a^{(1)}b^{(1)}\}^{(1)}$ выражаются друг через друга соотношением

$$[\mathbf{a} \mathbf{b}] = -i(2)^{\frac{1}{2}} \{a^{(1)}b^{(1)}\}^{(1)}. \quad (14.24)$$

Таким образом, второй член суммы (14.17), будучи пропорциональным, векторному произведению двух одинаковых векторов, превращается в нуль. В результате в сумме (14.17) остается только один член с $k = 2$, и весь оператор спин-спинового взаимодействия принимает вид:

$$\begin{aligned}H_{ss} &= -180\beta^2 \sum_{j>i} r_{ij}^{-5} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{Bmatrix} \{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)} \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \}^{(0)} = \\ &= -180\beta^2 \sum_{j>i} r_{ij}^{-5} (5)^{-\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 110 \\ 112 \end{Bmatrix} \{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)} \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \}^{(0)} = \\ &= -12(5)^{\frac{1}{2}} \beta^2 \sum_{j>i} r_{ij}^{-5} \{ \{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)} \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \}^{(0)},\end{aligned}\quad (14.25)$$

где мы подставили значение $6j$ -символа: $\begin{Bmatrix} 110 \\ 112 \end{Bmatrix} = (3)^{-1} [4]$.

Для дальнейшего преобразования оператора H_{SS} разложим величину r_{ij}^{-5} в ряд. Для этой цели продифференцируем выражение

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{\sqrt{r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \omega}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega)$$

по $\cos \omega$. Дифференцирование левой части дает:

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r_{ij}^3} (-2r_i r_j) = \frac{r_i r_j}{r_{ij}^3}. \quad (14.26a)$$

При дифференцировании же правой части получаем:

$$\sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P'_k(\cos \omega),$$

где $P'_k(\cos \omega)$ - производная полинома Лежандра по $\cos \omega$. Это выражение можно преобразовать, если воспользоваться рекуррентным соотношением для полиномов Лежандра: $P'_{k+1} = [k]P + P'_{k-1}$. В самом деле, принимая во внимание, что $P_0(\cos \omega) = 1$ и $P_1(\cos \omega) = \cos \omega$, будем иметь:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P'_k &= \frac{r_{<}}{r_{>}^2} + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} P'_2 + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^4} P'_3 + \dots = \\ &= \frac{r_{<}}{r_{>}^2} + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} ([1]P_1 + P'_0) + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^4} ([2]P_2 + P'_1) + \dots = \\ &= \frac{r_{<}}{r_{>}} \left\{ \frac{1}{r_{>}} [0]P_0 + \frac{r_{<}}{r_{>}^2} [1]P_1 + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} [2]P_2 + \dots \right\} + \\ &\quad + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} P'_0 + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^4} P'_1 + \frac{r_{<}^4}{r_{>}^5} P'_2 + \dots \end{aligned}$$

Объединяя выражение в фигурных скобках в сумму $\sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k$, а к последней строчке применяя опять те же самые рекуррентные соотношения, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{r_{<}}{r_{>}} \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3} \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k + \frac{r_{<}^5}{r_{>}^5} \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k + \dots = \\ = \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3} + \frac{r_{<}^5}{r_{>}^5} + \dots \right) \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k. \end{aligned}$$

После суммирования бесконечной геометрической прогрессии в круглых скобках, найдем:

$$\left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \frac{1}{\left(1 - \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2} \right)} \right) \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k = r_{<} r_{>} \frac{1}{(r_{>}^2 - r_{<}^2)} \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k. \quad (14.26б)$$

Приравнявая (14.26а) и (14.26б), окончательно получаем:

$$\frac{1}{r_{ij}^3} = \frac{1}{(r_{>}^2 - r_{<}^2)} \sum_{k=0} [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega), \quad (14.27)$$

где мы приняли во внимание тот факт, что: $r_i r_j = r_{<} r_{>}$. Если воспользоваться выражением полиномов Лежандра через скалярное произведение неприводимых тензорных операторов (14.2), и затем представлением последнего в виде смешанного произведения операторов (13.20), то выражению (14.27) можно придать вид:

$$\frac{1}{r_{ij}^3} = \frac{1}{(r_{>}^2 - r_{<}^2)} \sum_k (-1)^k [k]^{\frac{3}{2}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \{C^{(k)}(i)C^{(k)}(j)\}^{(0)}. \quad (14.28)$$

Продолжая вышеописанную процедуру, получаем:

$$\frac{1}{r_{ij}^5} = \frac{1}{3r_{<} r_{>}} \frac{1}{(r_{>}^2 - r_{<}^2)} \sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P'_k(\cos \omega), \quad (14.29)$$

и вычисление суммы дает:

$$\begin{aligned} \sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P'_k &= \frac{r_{<}}{r_{>}^2} [1] + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} [2] P'_2 + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^4} [3] P'_3 + \dots = \\ &= \frac{r_{<}}{r_{>}^2} [1] + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} [2] ([1] P_1 + P'_0) + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^4} [3] ([2] P_2 + P'_1) + \dots = \\ &= \frac{r_{<}}{r_{>}} \left\{ \frac{1}{r_{>}} [1] [0] P_0 + \frac{r_{<}}{r_{>}^2} [2] [1] P_1 + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} [3] [2] P_2 + \dots + \right. \\ &\quad \left. + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^4} [3] P'_1 + \frac{r_{<}^4}{r_{>}^5} [4] P'_2 + \frac{r_{<}^5}{r_{>}^6} [5] P'_3 + \dots \right\} = \\ &= \frac{r_{<}}{r_{>}} \sum_k [k+1] [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k + \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3} \sum_k [k+3] [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k + \frac{r_{<}^5}{r_{>}^5} \sum_k [k+5] [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k + \dots = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k \left\{ [k+1] \frac{r_{<}^1}{r_{>}^1} + [k+3] \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3} + [k+5] \frac{r_{<}^5}{r_{>}^5} + \dots \right\} = \\
&= \sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k \left\{ (2k+3) \frac{r_{<}^1}{r_{>}^1} + (2k+3) \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3} + 4 \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3} + (2k+3) \frac{r_{<}^5}{r_{>}^5} + 8 \frac{r_{<}^5}{r_{>}^5} + \dots \right\}.
\end{aligned}$$

Если далее воспользоваться выражением суммы ряда:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (a + nb) q^n = \frac{a}{(1-q)} + \frac{bq}{(1-q)^2}$$

с нашими значениями параметров: $a = (2k+3) \frac{r_{<}^1}{r_{>}^1}$, $b = 4 \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3}$ и $q = \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2}$, то

для вычисляемой суммы найдем:

$$\begin{aligned}
\sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P'_k &= \sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k \left[\frac{(2k+3) \frac{r_{<}^1}{r_{>}^1}}{\left(1 - \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2}\right) r_{>}^1} + \frac{4 \frac{r_{<}^3}{r_{>}^3}}{\left(1 - \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2}\right)^2 r_{>}^3} \right] = \\
&= \frac{r_{<} r_{>}}{(r_{>}^2 - r_{<}^2)^2} \sum_k [k] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k [(2k+3) r_{>}^2 - (2k-1) r_{<}^2].
\end{aligned}$$

Подставляя ее в равенство (14.29) и переходя к смешанным тензорным операторам, окончательно будем иметь¹:

$$\frac{1}{r_{ij}^5} = \frac{1}{3(r_{>}^2 - r_{<}^2)^3} \sum_k (-)^k [k]^{\frac{3}{2}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [(2k+3) r_{>}^2 - (2k-1) r_{<}^2] \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)}. \quad (14.30)$$

Далее обращаемся к преобразованию оператора $\{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)}$, фигурирующего в выражении гамильтониана спин-спинового взаимодействия (14.25). Его можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}
\{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)} &= \{r_j^{(1)} - r_i^{(1)} r_j^{(1)} - r_i^{(1)}\}^{(2)} = \\
&= \{r_j^{(1)} r_j^{(1)}\}^{(2)} + \{r_i^{(1)} r_i^{(1)}\}^{(2)} + 2\{r_i^{(1)} r_j^{(1)}\}^{(2)}.
\end{aligned} \quad (14.31)$$

Дальнейшее преобразование требует получения некоторых дополнительных соотношений. Используя (13.30), запишем

¹ Обратим внимание на то, что номер электрона, на который действует тензорный оператор, мы в нижеследующем выражении записали на месте компоненты оператора, т.е. записали $\{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)}$ в место $\{C^{(k)}(i) C^{(k)}(j)\}^{(0)}$. Так можно далее поступать всякий раз, когда не будет необходимости указывать компоненты операторов.

приведенный матричный элемент смешанного тензорного оператора двух операторов сферических функций:

$$\begin{aligned} & \left\langle l \left\| \left\{ C^{(k_1)} C^{(k_2)} \right\}^{(k)} \right\| l' \right\rangle = \\ & = [k]^{\frac{1}{2}} (-1)^{l+k+l'} \sum_{l''} \left\{ \begin{matrix} l & k & l' \\ k_2 & l'' & k_1 \end{matrix} \right\} \left\langle l \left\| C^{(k_1)} \right\| l'' \right\rangle \left\langle l'' \left\| C^{(k_2)} \right\| l' \right\rangle = \\ & = [k, l, l']^{\frac{1}{2}} (-1)^{k+l'} \sum_{l''} (-1)^{l''} [l''] \left\{ \begin{matrix} k_2 & k & k_1 \\ l & l'' & l' \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} l & k_1 & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' & k_2 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

С использованием соотношения, предшествующего формуле (12.7), для суммы произведений $6j$ и $3j$ -символов можно получить:

$$(-1)^k \sum_{l''} (-1)^{l''} [l''] \left\{ \begin{matrix} k_2 & k & k_1 \\ l & l'' & l' \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} l & k_1 & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' & k_2 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_2 & k_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (14.32)$$

Таким образом, заключаем, что

$$\left\langle l \left\| \left\{ C^{(k_1)} C^{(k_2)} \right\}^{(k)} \right\| l' \right\rangle = [k, l, l']^{\frac{1}{2}} (-1)^{l'} \begin{pmatrix} k_1 & k & k_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (14.33)$$

Сравнивая его с (14.6), найдем¹:

$$\left\langle l \left\| \left\{ C^{(k_1)} C^{(k_2)} \right\}^{(k)} \right\| l' \right\rangle = [k]^{\frac{1}{2}} (-1)^k \begin{pmatrix} k_1 & k & k_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\langle l \left\| C^{(k)} \right\| l' \right\rangle, \quad (14.34)$$

откуда следует, что имеет место равенство

$$\left\{ C^{(k_1)} C^{(k_2)} \right\}^{(k)} = [k]^{\frac{1}{2}} (-1)^k \begin{pmatrix} k_1 & k & k_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} C^{(k)}. \quad (14.35)$$

Используя полученное соотношение, интересующим нас тензорным операторам (14.31) можно придать вид:

$$\begin{aligned} & \{r_j^{(1)} r_j^{(1)}\}^{(2)} + \{r_i^{(1)} r_i^{(1)}\}^{(2)} + 2\{r_i^{(1)} r_j^{(1)}\}^{(2)} = \\ & = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \left[r_i^2 C_i^{(2)} + r_j^2 C_j^{(2)} \right] - 2r_i r_j \{C_i^{(1)} C_j^{(1)}\}^{(2)}, \end{aligned} \quad (14.36)$$

¹ При получении нижеследующего выражения мы воспользовались свойством $3j$ -символа с тремя нижними нулями быть отличным от нуля только в случае четности суммы $l + k + l'$, что позволило фазовый множитель $(-1)^{l+l'}$ заменить эквивалентным ему $(-1)^k$.

поскольку операторы $C_i^{(1)}$ и $C_j^{(1)}$ являются, по существу, ортами соответствующих радиус-векторов, а $3j$ -символ: $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{15}}$ [4].

Объединяя это выражение с (14.30), находим:

$$\begin{aligned} & \frac{\{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)}}{r_{ij}^5} = \\ & = \frac{1}{3(r_>^2 - r_<^2)^3} \left\{ \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} [r_i^2 C_i^{(2)} + r_j^2 C_j^{(2)}] - 2r_i r_j \{C_i^{(1)} C_j^{(1)}\}^{(2)} \right\} \times \\ & \times \sum_k (-1)^k [k]^{\frac{3}{2}} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} [(2k+3)r_>^2 - (2k-1)r_<^2] \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)}. \end{aligned} \quad (14.37)$$

Появившиеся здесь произведения: $C_i^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)}$, $C_j^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)}$ и $\{C_i^{(1)} C_j^{(1)}\}^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)}$ могут быть далее преобразованы следующим образом.

$$\begin{aligned} & C_i^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)} = \left\{ C_i^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)} \right\}^{(2)} = \\ & = \sum_t \langle (2k)t, k, 2 | 2(kk)0, 2 \rangle \left\{ \{C_i^{(2)} C_i^{(k)}\}^{(t)} C_j^{(k)} \right\}^{(2)} = \\ & = \sum_t [t]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k & 2 & t \\ 2 & k & 0 \end{Bmatrix} \left\{ \{C_i^{(2)} C_i^{(k)}\}^{(t)} C_j^{(k)} \right\}^{(2)} = \\ & = \sum_t [t]^{\frac{1}{2}} (-1)^{k+t} [k]^{-\frac{1}{2}} (5)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \{C_i^{(2)} C_i^{(k)}\}^{(t)} C_j^{(k)} \right\}^{(2)} = \\ & = [k+2]^{\frac{1}{2}} [k]^{-\frac{1}{2}} (5)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \{C_i^{(2)} C_i^{(k)}\}^{(k+2)} C_j^{(k)} \right\}^{(2)} + (5)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \{C_i^{(2)} C_i^{(k)}\}^{(k)} C_j^{(k)} \right\}^{(2)} + \\ & + [k-2]^{\frac{1}{2}} [k]^{-\frac{1}{2}} (5)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \{C_i^{(2)} C_i^{(k)}\}^{(k-2)} C_j^{(k)} \right\}^{(2)} = \\ & = \left[\frac{3(k+1)(k+2)(2k+5)}{2(2k+1)^2(2k+3)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k+2)} C_j^{(k)}\}^{(2)} + \\ & + \left[\frac{k(k+1)}{(2k-1)(2k+3)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(2)} + \left[\frac{3k(k-1)(2k-3)}{2(2k+1)^2(2k-1)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k-2)} C_j^{(k)}\}^{(2)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_j^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)} &= \left\{ C_j^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)} \right\}^{(2)} = \left\{ C_j^{(2)} \{C_j^{(k)} C_i^{(k)}\}^{(0)} \right\}^{(2)} = \\
&= \left[\frac{3(k+1)(k+2)(2k+5)}{2(2k+1)^2(2k+3)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_j^{(k+2)} C_i^{(k)}\}^{(2)} + \left[\frac{k(k+1)}{(2k-1)(2k+3)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_j^{(k)} C_i^{(k)}\}^{(2)} + \\
&\quad + \left[\frac{3k(k-1)(2k-3)}{2(2k+1)^2(2k-1)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_j^{(k-2)} C_i^{(k)}\}^{(2)} = \\
&= \left[\frac{3(k+1)(k+2)(2k+5)}{2(2k+1)^2(2k+3)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k)} C_j^{(k+2)}\}^{(2)} + \left[\frac{k(k+1)}{(2k-1)(2k+3)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(2)} + \\
&\quad + \left[\frac{3k(k-1)(2k-3)}{2(2k+1)^2(2k-1)5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k)} C_j^{(k-2)}\}^{(2)},
\end{aligned}$$

и, наконец,

$$\begin{aligned}
\{C_i^{(1)} C_j^{(1)}\}^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)} &= \left\{ \{C_i^{(1)} C_j^{(1)}\}^{(2)} \{C_i^{(k)} C_j^{(k)}\}^{(0)} \right\}^{(2)} = \\
&= \sum_{n,t} \langle (1k)n, (1k)t, 2 | (11)2(kk)0, 2 \rangle \left\{ \{C_i^{(1)} C_i^{(k)}\}^{(n)} \{C_j^{(1)} C_j^{(k)}\}^{(t)} \right\}^{(2)} = \\
&= \sum_{n,t} ([n][t][2])^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & k & n \\ 1 & k & t \\ 2 & 0 & 2 \end{Bmatrix} \left\{ \{C_i^{(1)} C_i^{(k)}\}^{(n)} \{C_j^{(1)} C_j^{(k)}\}^{(t)} \right\}^{(2)} = \\
&= \sum_{n,t} ([n][t][2])^{\frac{1}{2}} (-1)^{n+t} ([2][k])^{-\frac{1}{2}} (-1)^{3+n+k} \begin{Bmatrix} 1 & n & k \\ t & 1 & 2 \end{Bmatrix} \left\{ \{C_i^{(1)} C_i^{(k)}\}^{(n)} \{C_j^{(1)} C_j^{(k)}\}^{(t)} \right\}^{(2)} = \\
&= \left\{ \frac{[k+1][k+1]}{[k]} \right\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & k+1 & k \\ k+1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \left\{ \frac{(k+1)}{[k]} \right\} \{C_i^{(k+1)} C_j^{(k+1)}\}^{(2)} + \\
&+ \left\{ \frac{[k+1][k-1]}{[k]} \right\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & k+1 & k \\ k-1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \left\{ \frac{(k+1)k}{[k][k]} \right\}^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k+1)} C_j^{(k-1)}\}^{(2)} + \\
&+ \left\{ \frac{[k+1][k+1]}{[k]} \right\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & k-1 & k \\ k+1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \left\{ \frac{(k+1)k}{[k][k]} \right\}^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k-1)} C_j^{(k+1)}\}^{(2)} + \\
&+ \left\{ \frac{[k-1][k-1]}{[k]} \right\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & k-1 & k \\ k-1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \left\{ \frac{k}{[k]} \right\} \{C_i^{(k-1)} C_j^{(k-1)}\}^{(2)} =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{k+1}{[k]^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{(k+2)(2k+5)}{(2k+1)(k+1)(2k+3)2 \cdot 3 \cdot 5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k+1)} C_j^{(k+1)}\}^{(2)} + \\
&+ \frac{\{[k+1][k-1]k(k+1)\}^{\frac{1}{2}}}{[k]^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{1}{5(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k+1)} C_j^{(k-1)}\}^{(2)} + \\
&+ \frac{\{[k+1][k-1]k(k+1)\}^{\frac{1}{2}}}{[k]^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{1}{5(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k-1)} C_j^{(k+1)}\}^{(2)} + \\
&+ \frac{[k-1]k}{[k]^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{(k-1)(2k-3)}{(2k-1)(2k+1)k \cdot 2 \cdot 3 \cdot 5} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k-1)} C_j^{(k-1)}\}^{(2)} = \\
&= \left[\frac{(k+1)(k+2)(2k+3)(2k+5)}{2 \cdot 3 \cdot 5(2k+1)^4} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k+1)} C_j^{(k+1)}\}^{(2)} + \\
&+ \left[\frac{k(k+1)(2k-1)(2k+3)}{5(2k+1)^4} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\{C_i^{(k+1)} C_j^{(k-1)}\}^{(2)} + \{C_i^{(k-1)} C_j^{(k+1)}\}^{(2)} \right] + \\
&+ \left[\frac{k(k-1)(2k-1)(2k-3)}{2 \cdot 3 \cdot 5(2k+1)^4} \right]^{\frac{1}{2}} \{C_i^{(k-1)} C_j^{(k-1)}\}^{(2)}.
\end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в (14.37) и вычисляя в $\{r_{ij}^{(1)} r_{ij}^{(1)}\}^{(2)} / r_{ij}^5$ коэффициент при операторе $\{C_i^{(n)} C_j^{(n)}\}^{(2)}$, обнаруживаем, что он обращается в нуль. Коэффициент при операторе $\{C_i^{(n+2)} C_j^{(n)}\}^{(2)}$, оказывается равным

$$\begin{aligned}
&\frac{(-1)^n}{3(r_>^2 - r_<^2)^3} \left[\frac{(n+1)(n+2)(2n+1)(2n+5)}{5(2n+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\times \frac{1}{r_>} \left\{ \begin{aligned} &r_i^2 \frac{r_<^n}{r_>^n} [(2n+3)r_>^2 - (2n-1)r_<^2] + r_j^2 \frac{r_<^{n+2}}{r_>^{n+2}} [(2n+7)r_>^2 - (2n+3)r_<^2] - \\ &- 2r_i r_j \frac{r_<^{n+1}}{r_>^{n+1}} [(2n+5)r_>^2 - (2n+1)r_<^2] \end{aligned} \right\},
\end{aligned}$$

в то время как оператор $\{C_i^{(n)} C_j^{(n+2)}\}^{(2)}$, входит с коэффициентом

$$\frac{(-1)^n}{3(r_>^2 - r_<^2)^3} \left[\frac{(n+1)(n+2)(2n+1)(2n+5)}{5(2n+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \frac{1}{r_>} \left\{ r_i^2 \frac{r_<^{n+2}}{r_>^{n+2}} [(2n+7)r_>^2 - (2n+3)r_<^2] + r_j^2 \frac{r_<^n}{r_>^n} [(2n+3)r_>^2 - (2n-1)r_<^2] - \right.$$

$$\left. - 2r_i r_j \frac{r_<^{n+1}}{r_>^{n+1}} [(2n+5)r_>^2 - (2n+1)r_<^2] \right\}.$$

Если сейчас, положить $r_j > r_i$, и, стало быть, $r_j = r_>$, а $r_i = r_<$, то фигурная скобка коэффициента при операторе $\{C_i^{(n+2)}C_j^{(n)}\}^{(2)}$ превратится в нуль:

$$\frac{r_<^{n+2}}{r_>^{n-2}} [(2n+3) + (2n+7) - 2(2n+5)] - \frac{r_<^{n+4}}{r_>^n} [(2n-1) + (2n+3) - 2(2n+1)] = 0,$$

а фигурная скобка в коэффициенте у $\{C_i^{(n)}C_j^{(n+2)}\}^{(2)}$, становится равной

$$\frac{r_i^{n+4}}{r_j^n} [(2n+7) + 2(2n+1)] - \frac{r_i^{n+6}}{r_j^{n+2}} (2n+3) + \frac{r_i^n}{r_j^{n-4}} (2n+3) -$$

$$- \frac{r_i^{n+2}}{r_j^{n-2}} [(2n-1) + 2(2n+5)] = \frac{r_i^n}{r_j^{n+2}} (2n+3) (r_j^6 - 3r_i^2 r_j^4 + 3r_i^4 r_j^2 - r_i^6) =$$

$$= (2n+3)(r_j^2 - r_i^2)^3 \frac{r_i^n}{r_j^{n+2}}.$$

Весь же коэффициент при операторе $\{C_i^{(n)}C_j^{(n+2)}\}^{(2)}$ с использованием равенства $(r_>^2 - r_<^2)^3 = (r_j^2 - r_i^2)^3$ оказывается таким:

$$\frac{1}{3} \left[\frac{(n+1)(n+2)(2n+1)(2n+3)(2n+5)}{5} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{r_i^n}{r_j^{n+3}},$$

или его можно переписать еще и так:

$$\frac{1}{6(5)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{(2n+5)!}{(2n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{r_i^n}{r_j^{n+3}}.$$

Подставляя преобразованное выражение $\{r_{ij}^{(1)}r_{ij}^{(1)}\}^{(2)}/r_{ij}^5$ в оператор (14.25), окончательно найдем:

$$H_{ss} = -\beta^2 \sum_{j < i} \sum_n \left\{ \begin{aligned} & (-1)^n \left[\frac{4(2n+5)!}{5(2n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \left[\frac{r_j^n}{r_i^{n+3}} \left(\{C_i^{(n+2)} C_j^{(n)}\}^{(2)} \cdot \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \right) + \right. \\ & \times \left. \left[\frac{r_i^n}{r_j^{n+3}} \left(\{C_i^{(n)} C_j^{(n+2)}\}^{(2)} \cdot \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \right) \right] \right] \end{aligned} \right\}, \quad (14.38)$$

где первый и второй члены в квадратных скобках надо интегрировать так, чтобы выполнялись соответственно условия $r_i > r_j$ и $r_j > r_i$. Одновременно будет отличен от нуля только один из этих членов. Выражение (14.38) было получено Иннесом несколько иным способом.

Для иллюстрации вычисления матричных элементов этого оператора рассчитаем вклад спин-спинового взаимодействия в расщепление основного терма 3H конфигурации f^2 . Для матричного элемента по угловым переменным от второго слагаемого (14.38), в соответствии с (13.24), будем иметь:

$$\begin{aligned} & \left\langle f^2 SLJM_J \left| \left(\{C_i^{(n)} C_j^{(n+2)}\}^{(2)} \cdot \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \right) \right| f^2 S' L' J' M'_J \right\rangle = \\ & = (-1)^{S'+L+J} \delta(J, J') \delta(M_J, M'_J) \left\{ \begin{matrix} S & S' & 2 \\ L' & L & J \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left\langle f^2 S \left\| \{s_i^{(1)} s_j^{(1)}\}^{(2)} \right\| f^2 S' \right\rangle \left\langle f^2 L \left\| \{C_i^{(n)} C_j^{(n+2)}\}^{(2)} \right\| f^2 L' \right\rangle. \end{aligned}$$

Условия треугольников присутствующего здесь $6j$ -символа дают следующие правила отбора для матричных элементов оператора H_{ss} :

$$\Delta S, \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2.$$

Алгебраическая формула для $6j$ -символа показывает, что при SL -связи спин-спиновые взаимодействия приводят к отклонениям от правила интервалов Ланде, оставляя в то же время S и L хорошими квантовыми числами.

Продолжая вычисления, для приведенных элементов, согласно (13.23), получаем [7]:

$$\begin{aligned}
\left\langle f^2 S \left\| \left\{ s_i^{(1)} s_j^{(1)} \right\}^{(2)} \right\| f^2 S' \right\rangle &= \{5[S][S']\}^{\frac{1}{2}} \left\langle s_i \left\| s_i^{(1)} \right\| s_i \right\rangle \left\langle s_j \left\| s_j^{(1)} \right\| s_j \right\rangle \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ S & S' & 2 \end{matrix} \right\} = \\
&= -\left(\frac{5}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{для случая } S' = S = 1), \\
\left\langle f^2 L \left\| \left\{ C_i^{(n)} C_j^{(n+2)} \right\}^{(2)} \right\| f^2 L' \right\rangle &= \\
&= \{5[L][L']\}^{\frac{1}{2}} \left\langle f_i \left\| C_i^{(k)} \right\| f_i \right\rangle \left\langle f_j \left\| C_j^{(k+2)} \right\| f_j \right\rangle \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & k \\ 3 & 3 & k+2 \\ L & L' & 2 \end{matrix} \right\}.
\end{aligned}$$

В случае интересующего нас диагонального элемента с $L' = L = 5$ необходимые $9j$ -символы имеют значения [7]:

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \\ L & L' & 2 \end{matrix} \right\} &= \left(\frac{1}{42}\right) \left(\frac{13}{110}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 2 \\ 3 & 3 & 4 \\ L & L' & 2 \end{matrix} \right\} = -\left(\frac{17}{1386}\right) \left(\frac{13}{70}\right)^{\frac{1}{2}}, \\
\left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 4 \\ 3 & 3 & 6 \\ L & L' & 2 \end{matrix} \right\} &= -\left(\frac{53}{30492}\right) \left(\frac{1}{13}\right)^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

Собирая все вместе и, вычисляя матричные элементы на радиальных функциях, для поправок к энергии компонент мультиплета 3H конфигурации f^2 , обусловленных спин-спиновым взаимодействием, найдем [7]:

$$\left\langle f^2 {}^3H_J | H_{ss} | f^2 {}^3H_J \right\rangle = \frac{2}{3} (143)^{\frac{1}{2}} (-1)^J \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 5 & 5 & J \end{matrix} \right\} \left(M^0 - \frac{34}{11} M^2 - \frac{1325}{1573} M^4 \right),$$

где:

$$\begin{aligned}
M^k(nf, nf) &= \beta^2 \int_0^\infty P_{nf}^2(r_i) dr_i \int_0^{r_i} \frac{r_j^k}{r_i^{k+3}} P_{nf}^2(r_j) dr_j + \\
&+ \beta^2 \int_0^\infty P_{nf}^2(r_i) dr_i \int_{r_i}^\infty \frac{r_i^k}{r_j^{k+3}} P_{nf}^2(r_j) dr_j
\end{aligned} \tag{14.39}$$

так называемые интегралы Марвина.

Используя численные значения интегралов $M^k(4f, 4f)$, вычисленные в работе [20] на нерелятивистских хартри-фоковских функциях иона Pr^{3+} $M^0 = 2.24 \text{ см}^{-1}$, $M^2 = 1.26 \text{ см}^{-1}$, $M^4 = 0.85 \text{ см}^{-1}$, и значения $6j$ -символов: [4]

$$\left\{ \begin{matrix} 112 \\ 556 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{143}}, \quad \left\{ \begin{matrix} 112 \\ 555 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{10} \sqrt{\frac{13}{11}}, \quad \left\{ \begin{matrix} 112 \\ 554 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{15} \sqrt{\frac{13}{11}},$$

найдем, что уровни 3H_6 , 3H_5 , 3H_4 сдвинутся из-за спин-спинового взаимодействия на -0.8 , $+2.1$ и -1.4 см^{-1} соответственно. Эти величины гораздо меньше, энергий спин-орбитального взаимодействия, которые, как видно из таблицы 2, у иона Pr IV имеют порядок 10^3 см^{-1} .

Однако, как показывают вычисления, спин-спиновые взаимодействия вместе с взаимодействием спин-чужая орбита оказываются очень важными в объяснении положений уровней энергии легких атомов.

14.4. Магнитное сверхтонкое взаимодействие

Уровни энергии атома или иона, электроны которых двигаются в центральном поле, остаются $(2J+1)$ -кратно вырождены. Это вырождение может быть снято не только внешними не центральными полями, но также и взаимодействием спинового и орбитального момента электронов с магнитным дипольным или электрическим квадрупольным моментом ядра. Такое взаимодействие называется сверхтонким взаимодействием и приводит к сверхтонкой структуре спектральных линий. Рассмотрим здесь только магнитное сверхтонкое взаимодействие.

Система уровней энергии атома может подвергнуться изменению, если атомное ядро обладает отличным от нуля магнитным моментом. Для учета этого эффекта получим оператор соответствующего взаимодействия.

Взаимодействие магнитного момента ядра μ_N с магнитным полем на ядре $\mathbf{H}(0)$ записывается в виде $-(\mu_N \mathbf{H}(0))$. Магнитное поле на ядре $\mathbf{H}(0)$, создаваемое электронами в точке нахождения ядра можно представить в виде суммы:

$$\mathbf{H}(0) = \mathbf{H}_l(0) + \mathbf{H}_s(0). \quad (14.40)$$

Первый член обусловлен орбитальным движением электронов, второй – их спиновыми моментами. Напряженность магнитного поля, создаваемого заряженной частицей, определяется известной формулой и, в частности, для электрона (с орбитальным моментом $l \neq 0$), движущегося со скоростью v_i , имеет вид:

$$\mathbf{H}_l(0) = -\frac{e}{cr_i^3}[\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i] = -\frac{e}{mcr_i^3}[\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i] = -2\beta \frac{\mathbf{l}_i}{r_i^3}, \quad (14.41)$$

где β – магнетон Бора. Поле, создаваемое спиновым магнитным моментом электрона, таково:

$$\mathbf{H}_s(0) = 2\beta \frac{[\mathbf{s}_i r_i^2 - 3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i]}{r_i^5}. \quad (14.42)$$

Следовательно, для напряженности суммарного поля будем иметь:

$$\mathbf{H}(0) = -2\beta \frac{1}{r_i^3} \left[\mathbf{l}_i - \mathbf{s}_i + \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right]. \quad (14.43)$$

Запишем магнитный момент ядра μ_N в виде $\mu_N = g_N \beta_N \mathbf{I}$, где \mathbf{I} – оператор спина ядра, β_N – ядерный магнетон, равный

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2Mc}, \quad (14.44)$$

где M – масса протона. Символ g_N является g – фактором ядра, который по аналогии с g – фактором Ланде характеризует расщепление ядерных уровней энергии в магнитном поле. Если ввести величину магнитного момента ядра μ_N , выраженную в ядерных магнетонах, то g_N можно будет заменить отношением μ_N / I , и тогда гамильтониан взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем, создаваемым всеми электронами атома, приобретет вид:

$$H_{\text{HF}} = 2\beta\beta_N \frac{\mu_N}{I} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} (\mathbf{N}_i \mathbf{I}), \quad (14.45)$$

где оператор \mathbf{N}_i определяется выражением:

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{l}_i - \mathbf{s}_i + \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2}. \quad (14.46)$$

Как следует из (14.44), ядерный магнетон примерно в 1836 раз меньше магнетона Бора и, следовательно, сверхтонкое расщепление электронных уровней энергии, производимое электронно-ядерным

взаимодействием, во столько же раз будет меньше тонкого расщепления уровней и для атомов редкоземельных элементов может составить величину всего порядка 1 см^{-1} .

Во всем предыдущем рассмотрении мы считали ядро точкой с моментом μ_N , т.е., по существу, учли взаимодействие ядра с главной частью электронного распределения, которое лежит вне ядра. На самом же деле ядро имеет конечные размеры и поэтому необходимо учесть его взаимодействие с той частью электронного распределения, которая проникает внутрь ядра. В окрестности нуля одноэлектронная волновая функция имеет вид $(\text{const})r^l$, поэтому только s -электроны имеют сколь-нибудь заметную вероятность находиться внутри ядра. Более того, орбитальная волновая функция s -электрона сферически симметрична, и нам остается рассмотреть взаимодействие с ядром только его спинового магнитного момента $\mu_s = -2\beta s$. Идеализированное ядро можно себе представить в виде малой сферы объема V , с однородной намагниченностью:

$$\mathbf{M} = \frac{\mu_N}{V}. \quad (14.47)$$

Тогда плотность магнитного потока внутри ядра равна:

$$\mathbf{B}_N = \frac{8\pi}{3} \mathbf{M} = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_N}{V}. \quad (14.48)$$

Потенциальная же энергия магнитного момента электрона μ_s в этом поле такова:

$$-(\mu_s \mathbf{B}_N).$$

Следовательно, энергия взаимодействия запишется в виде:

$$\begin{aligned} & -(\mathbf{B}_N(-2\beta s)) \times (|\psi(0)|^2 V) = \\ & = \left(\frac{8\pi}{3} \frac{\mu_N}{V} 2\beta s \right) (|\psi(0)|^2 V). \end{aligned}$$

Таким образом, приходим к гамильтониану контактного взаимодействия между электронным и ядерным спином:

$$H_{\text{HF}}^s = \frac{8\pi}{3} \left(2\beta \mu_N \frac{\mu_N}{I} \right) \delta(0)(\mathbf{s} \mathbf{I}), \quad (14.49)$$

который впервые был получен Э. Ферми.

Следовательно, для учета контактного взаимодействия в гамильтониане магнитного сверхтонкого взаимодействия к оператору \mathbf{N}_i следует добавить слагаемое вида:

$$\frac{8\pi}{3}\delta(0)\mathbf{s}_i r_i^3. \quad (14.50)$$

Имея гамильтониан, можно приступить к рассмотрению влияния магнитного сверхтонкого взаимодействия на электронные уровни энергии атома. Для этой цели выразим оператор \mathbf{N}_i (14.46) в виде тензорных операторов. Фактически это надо сделать только для второго его члена:

$$\frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} = 3(s_i^{(1)} \cdot C_i^{(1)}) C_i^{(1)} = -3(3)^{\frac{1}{2}} \left\{ s^{(1)} C^{(1)} \right\}_i^{(0)} C_i^{(1)},$$

поскольку $C_i^{(1)}$ является оператором единичного вектора в направлении радиус-вектора i -го электрона. Для дальнейшего упрощения этого выражения осуществим изменение связи тензорных операторов. Получаем:

$$\begin{aligned} -3(3)^{\frac{1}{2}} \left\{ s^{(1)} C^{(1)} \right\}_i^{(0)} C_i^{(1)} &= -3(3)^{\frac{1}{2}} \left\{ \left\{ s^{(1)} C^{(1)} \right\}_i^{(0)} C^{(1)} \right\}_i^{(1)} = \\ &= -3(3)^{\frac{1}{2}} \sum_k \langle (11)0,1,1 | 1, (11)k,1 \rangle \left\{ s_i^{(1)} \left\{ C^{(1)} C^{(1)} \right\}_i^{(k)} \right\}^{(1)}. \end{aligned}$$

Коэффициент пересвязывания моментов, согласно (12.5), имеет значение

$$\langle (11)0,1,1 | 1, (11)k,1 \rangle = [k]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} 11k \\ 110 \end{matrix} \right\} = (-1)^k \frac{[k]^{\frac{1}{2}}}{3},$$

поскольку $6j$ -символ с одним нулем дается выражением:

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & b \\ 0 & b & b \end{matrix} \right\} = (-1)^{a+2b} [b]^{-1}. \quad (14.51)$$

Из-за того, что тройка чисел: $1, 1, k$ должна подчиняться условию треугольника, суммирование по k будет содержать только три слагаемых. Однако, одно из них исчезает. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся полученным ранее соотношением (14.35)

$$\left\{ C^{(k_1)} C^{(k_2)} \right\}^{(k)} = [k]^{\frac{1}{2}} (-1)^k \left(\begin{matrix} k_1 & k & k_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) C^{(k)},$$

из которого сразу следует, что слагаемое с оператором $\{C^{(1)}C^{(1)}\}^{(1)}$ пропадает, так как сумма k_1+k+k_2 - нечетна и $3j$ -символ превращается в нуль. Вместе с тем, из этого же соотношения для двух других случаев имеем:

$$\begin{aligned} \{C^{(1)}C^{(k)}\}^{(k+1)} &= \\ &= (-1)^{k+1}(2k+3)^{\frac{1}{2}}(-1)^{k-1} \left[\frac{(k+1)^2}{(2k+3)(k+1)(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} C^{(k+1)} = \quad (14.52) \\ &= \left[\frac{(k+1)}{(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} C^{(k+1)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{C^{(1)}C^{(k)}\}^{(k-1)} &= \\ &= (-1)^{k-1}(2k-1)^{\frac{1}{2}}(-1)^{k-2} \left[\frac{k^2}{(2k+1)k(2k-1)} \right]^{\frac{1}{2}} C^{(k-1)} = \quad (14.53) \\ &= - \left[\frac{k}{(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} C^{(k-1)}. \end{aligned}$$

И, в частности, для нужных нам операторов получаем:

$$\{C^{(1)}C^{(1)}\}_i^{(2)} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} C_i^{(2)}, \quad \{C^{(1)}C^{(1)}\}_i^{(0)} = -\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} C_i^{(0)} = -\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (14.54)$$

Подставляя их в выражение преобразуемой части оператора \mathbf{N}_i , находим:

$$\begin{aligned} -3(3)^{\frac{1}{2}} \{s^{(1)}C^{(1)}\}_i^{(0)} C_i^{(1)} &= -3(3)^{\frac{1}{2}} \frac{\left[-\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s_i^{(1)} + \left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \{s^{(1)}C^{(2)}\}_i^{(1)} \right]}{3} = \\ &= s_i^{(1)} - (10)^{\frac{1}{2}} \{s^{(1)}C^{(2)}\}_i^{(1)}, \end{aligned}$$

и поэтому для всего оператора \mathbf{N}_i будем иметь:

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{I}_i - (10)^{\frac{1}{2}} \{s^{(1)}C^{(2)}\}_i^{(1)}. \quad (14.55)$$

Неравенство $H_{\text{SO}} > H_{\text{HF}}$, которое, как было отмечено выше, имеет место для редкоземельных ионов, свидетельствует о том, что H_{HF} можно считать возмущением уровней энергии с волновыми

функциями $|f^2 SLJM_J\rangle$. Состояния компоненты мультиплета $|JM_J\rangle$ образуют базис неприводимого представления $D^{(J)}$ группы R_3 . Вектор \mathbf{N}_i преобразуется по неприводимому представлению $D^{(1)}$ этой же группы. Таким образом, матричные элементы оператора \mathbf{N}_i , которые придется вычислять при рассмотрении сверхтонкого взаимодействия, согласно теореме Вигнера-Экарта, должны быть пропорциональны матричным элементам оператора полного момента \mathbf{J} . Поэтому в пределах компоненты мультиплета оператору H_{HF} можно придать эквивалентный вид:

$$H_{\text{HF}} = 2\beta\beta_N \frac{\mu_N}{I} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} (\mathbf{N}_i \mathbf{I}) \Rightarrow A(\mathbf{J} \mathbf{I}), \quad (14.56)$$

где константа A называется постоянной сверхтонкой структуры.

Вычислим константу A , например, для нижнего уровня конфигурации f^2 , а именно, для компоненты 3H_4 мультиплета 3H . Имеем, с одной стороны,

$$\langle f^2 {}^3H_4 \| \mathbf{J} \| f^2 {}^3H_4 \rangle = [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}} = 6(5)^{\frac{1}{2}}. \quad (14.57)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \left\langle f^2 {}^3H_4 \left\| \sum_{i=1}^2 \mathbf{N}_i \right\| f^2 {}^3H_4 \right\rangle &= \left\langle f^2 {}^3H_4 \left\| \sum_{i=1}^2 \mathbf{I}_i \right\| f^2 {}^3H_4 \right\rangle - \\ &- (10)^{\frac{1}{2}} \left\langle f^2 {}^3H_4 \left\| \sum_{i=1}^2 (\mathbf{s}C^{(2)})_i^{(1)} \right\| f^2 {}^3H_4 \right\rangle. \end{aligned} \quad (14.58)$$

Для первого слагаемого последнего выражения, в соответствии с (13.27), получаем:

$$\begin{aligned} \left\langle f^2 {}^3H_4 \left\| \sum_{i=1}^2 \mathbf{I}_i \right\| f^2 {}^3H_4 \right\rangle &= \langle f^2 {}^3H_4 \| \mathbf{L} \| f^2 {}^3H_4 \rangle = \\ &= 9(-1)^{1+5+4+1} \begin{Bmatrix} 414 \\ 515 \end{Bmatrix} \langle H \| \mathbf{L} \| H \rangle = 36(5)^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Для матричного элемента одного члена суммы по i второго слагаемого, с использованием (13.23), (13.25), (13.26), будем иметь:

$$\begin{aligned} \left\langle f^2 \ ^3H_4 \left\| \left(\mathbf{s}C^{(2)} \right)_i^{(1)} \right\| f^2 \ ^3H_4 \right\rangle &= 9(3)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 5 & 5 & 2 \\ 4 & 4 & 1 \end{Bmatrix} \left\langle \ ^3H \left\| s_i^{(1)} \right\| \ ^3H \right\rangle \left\langle \ ^3H \left\| C_i^{(2)} \right\| \ ^3H \right\rangle = \\ &= 9(3)^{\frac{1}{2}} \cdot 3 \cdot 11 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 5 & 5 & 2 \\ 4 & 4 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 5 & 2 & 5 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \left\langle \frac{1}{2} \left\| s_i^{(1)} \right\| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle 3 \left\| C_i^{(2)} \right\| 3 \right\rangle = -\frac{13}{75} (2)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Для того чтобы учесть вклад второго электрона в суммировании по i , найденный результат необходимо будет удвоить. При получении этого значения величины $6j$ -символов брались из таблиц [4], а нужный $9j$ -символ вычислялся по формуле (12.29) и оказался равным:

$$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 5 & 5 & 2 \\ 4 & 4 & 1 \end{Bmatrix} = \sum_x (-1)^{2x} [x] \begin{Bmatrix} 1 & 5 & 4 \\ 4 & 1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 5 & 4 \\ 5 & x & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ x & 1 & 1 \end{Bmatrix} = \frac{4}{5 \cdot 9} \left(\frac{13}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 11} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Объединяя оба слагаемых в (14.58), для приведенного матричного элемента оператора $\sum_{i=1}^2 \mathbf{N}_i$, и вычисляя матричный элемент на радиальных функциях, находим:

$$\left\langle f^2 \ ^3H_4 \left\| \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_i^3} \mathbf{N}_i \right\| f^2 \ ^3H_4 \right\rangle = \left[36(5)^{-\frac{1}{2}} + \frac{26}{75} (20)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{592}{75} (5)^{\frac{1}{2}} \langle r^{-3} \rangle, \quad (14.59)$$

где $\langle r^{-3} \rangle$ - среднее значение величины $1/r^3$ на радиальных функциях nl -электрона:

$$\langle r^{-3} \rangle = \int_0^{\infty} r^{-3} P_{nl}^2(r) dr. \quad (14.60)$$

Деля далее приведенный элемент (14.59) на элемент (14.57), для постоянной сверхтонкой структуры окончательно найдем

$$A = \frac{296}{225} \left(2\beta\beta_N \frac{\mu_N}{I} \right) \langle r^{-3} \rangle. \quad (14.61)$$

С известной константой A матричные элементы оператора H_{HF} в пределах состояний с данным J легко вычисляются посредством эквивалентного оператора $A(\mathbf{J}\mathbf{I})$. В тех же случаях, когда расстояния между уровнями компонент мультиплетов какого либо атома или иона

не столь велики, как у атомов редкоземельных элементов,¹ при анализе сверхтонкой структуры возникнет необходимость вычисления недиагональных по J матричных элементов. Тогда вместо оператора $A(\mathbf{J}\mathbf{I})$ придется использовать сам исходный оператор $\sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} (\mathbf{N}_i \mathbf{I})$, и при этом нужно будет иметь в виду, что правила отбора, вследствие пропорциональности его матричных элементов

$$\left\langle SLJ \left\| \sum_{i=1}^2 \mathbf{N}_i \right\| S' L' J' \right\rangle$$

9j-символу

$$\left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L & L' & 2 \\ J & J' & 1 \end{matrix} \right\},$$

будут иметь вид:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta S, \Delta J = 0, \pm 1.$$

¹ Например, расстояние между компонентами тонкой структуры некоторых возбужденных термов основных конфигураций ионов элементов группы железа может составлять всего порядка десяти см^{-1} .

15. Взаимодействие атома с внешними полями

15.1. Взаимодействие атома с внутрикристаллическим полем

Рассматриваемую до сих пор теорию свободного атома с успехом можно распространить и на такую сложную систему, как кристалл, если из всех видов кристаллических образований иметь в виду довольно широкий класс твердых тел, называемый ионными кристаллами. Причина этого обстоятельства заключается в том, что атомы и ионы таких кристаллов с хорошей степенью приближения можно рассматривать в виде изолированных частиц, подверженных действию так называемого “внутрикристаллического поля”.

Интересующие нас кристаллы, содержащие ионы элементов переходных групп, как и любые твердые тела, представляют собой довольно сложные физические системы, состоящие из большого числа атомов, колеблющихся около своих положений равновесия и образующих регулярную решетку. После разделения электронного и ядерного движений, например, на основе приближения Борна-Опенгеймера, для дальнейшего решения электронного уравнения Шредингера обращают внимание на то, что электроны в кристалле по характеру своего движения можно разделить на две группы: электроны сильно связанные с ядрами отдельных атомов и электроны слабо связанные с ядрами. Электроны второй группы обычно называют валентными электронами. Качественные различия в характере движения валентных электронов приводят к существованию различных типов связи атомов в кристалле. По типам связи атомов кристаллы делятся на несколько групп, к которым относятся следующие: кристаллы с ионным типом связи, кристаллы с ковалентной связью, металлические кристаллы, молекулярные кристаллы и кристаллы с водородными связями.

Многие из парамагнитных кристаллов по характеру связи относятся к ионным кристаллам. Типичными их представителями являются кристаллы, выращенные из водных растворов солей элементов первой переходной группы. Магнитный ион в таких кристаллах обычно окружен молекулами воды, и разные ионы

располагаются на значительных расстояниях друг от друга ($\text{KM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – квасцы, $\text{La}_2\text{M}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ – двойные нитраты, $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – туттоновые соли, где М – ион двухвалентного металла). Часто такими же свойствами обладают так называемые, “примесные кристаллы”, выращенные из расплавов, в которых магнитные ионы содержатся в небольших количествах, входя в ту или иную диамагнитную без них кристаллическую матрицу. В качестве примеров последних можно привести кристаллы MgO , CaF_2 , KMgF_3 , NaCl , Al_2O_3 , CaWO_4 , LiYF_4 и т.д. с внедренными в них ионами элементов группы железа или редких земель.

При решении уравнения Шредингера для электронного движения в ионных кристаллах, прежде всего, необходимо учесть взаимодействие электронов с ядром и друг с другом внутри каждого иона, а затем принять во внимание электрические, обменные и магнитные взаимодействия между различными ионами.

Электрические взаимодействия парамагнитных и диамагнитных ионов можно приближенно учесть, считая, что каждый магнитный ион находится в некотором среднем электрическом поле, создаваемом всеми окружающими частицами. Модельно это можно представить следующим образом. Полагают, что окружающие диамагнитные и парамагнитные частицы можно, пренебрегая их электронной структурой, представлять в виде точечных зарядов с некоторыми эффективными величинами $e_{\text{эф}}$, или - в виде некоторых диполей с эффективными дипольными моментами $\mu_{\text{эф}}$. Первоначальные качественные представления о кристаллическом поле, благодаря трудам Бете [8], Крамерса, Ван Флека и многих других исследователей, превратились в хорошо разработанную теорию, позволяющую объяснять разнообразные физические и химические свойства кристаллов, содержащих атомы элементов переходных групп.

В рамках этой теории задачу о решении уравнения Шредингера для совокупности большого числа взаимодействующих электронов,двигающихся в поле ядер, сводят к решению уравнений Шредингера для каждого иона в отдельности, находящегося в поле остальных ионов кристалла. С хорошей степенью приближения это поле можно считать статическим. Тогда гамильтониан электронного уравнения Шредингера парамагнитного кристалла можно приближенно представить в виде суммы гамильтонианов отдельных парамагнитных

ионов. Гамильтониан же отдельного иона можно будет записать в виде:

$$H = H' + H_{\text{EL}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{CF}}, \quad (15.1)$$

где H' - описывает движение электронов в центральном поле (1.4), H_{EL} - электростатическое взаимодействие электронов друг с другом (2.2), H_{SO} - спин-орбитальное взаимодействие электронов (2.8) и оператор H_{CF} характеризует взаимодействие электронов иона с электрическим полем всех соседних частиц кристалла. Следовательно, рассмотрение электростатического взаимодействия иона с кристаллом сведется к картине аналогичной той, которая имеет место в теории атома при рассмотрении эффекта Штарка. Различие будет состоять лишь в том, что сейчас H_{CF} описывает взаимодействие с сильными внутрикристаллическими полями, которые не поддаются нашему контролю.

Обозначим потенциал поля кристалла в месте расположения i -го электрона парамагнитного иона через $V(\mathbf{r}_i)$, или $V(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$. Тогда вклад взаимодействия электронов с полем кристалла в гамильтониан парамагнитного иона можно представить в виде:

$$H_{\text{CF}} = -e \sum_{i=1}^N V(r_i, \vartheta_i, \varphi_i), \quad (15.2)$$

где суммирование распространяется на все электроны парамагнитного иона.

Можно показать, что вклад в соответствующую этому члену гамильтониана энергию иона, вносимый электронами всех заполненных оболочек, будет определяться только структурой конфигурации и поэтому при изучении расщепления в электрическом поле только уровней одной конфигурации может не приниматься во внимание, поскольку будет приводить к общему сдвигу всей конфигурации. Таким образом, сумму в (15.2) в дальнейшем можно ограничить лишь электронами незаполненных оболочек иона. Если теперь допустить, что электронные оболочки парамагнитного иона и окружающих его атомов не перекрываются друг с другом, то потенциал $V(\mathbf{r}_i)$, будет удовлетворять уравнению Лапласа. Поскольку решением уравнения Лапласа являются гармонические полиномы или шаровые функции, то потенциал $V(\mathbf{r}_i)$, являющийся также решением уравнения Лапласа, может быть представлен в виде ряда по шаровым функциям, т.е. его можно записать так:

$$H_{\text{CF}} = \sum_i \sum_{k,q} A_{kq} r_i^k Y_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i), \quad (15.3)$$

где величины A_{kq} являются константами. Если фазы сферических функций определять по Кондону и Шортли, т.е. полагать, что имеет место равенство $Y_{kq}^* = (-1)^q Y_{k-q}$, то из вещественности потенциала кристаллического поля будет следовать, что параметры A_{kq} должны обладать следующим свойством: $A_{kq}^* (-1)^q = A_{k-q}$. Выражение (15.3) можно намного упростить, сохранив в нем лишь несколько членов ряда. Прежде всего, в ионных кристаллах у парамагнитных ионов могут быть не заполнены только d или f -оболочки. Матричные элементы шаровых функций, у которых k больше 4, на волновых функциях d -электронов будут исчезать. Это связано с тем, что, произведение двух d -функций будет преобразовываться по прямому произведению неприводимых представлений $D^{(2)} \times D^{(2)}$ группы вращений, которое при приведении будет содержать неприводимые представления веса не более 4. Но тогда любое слагаемое гамильтониана H_{CF} , преобразующееся по представлению веса более 4, будучи умноженное на величину, преобразующуюся по произведению $D^{(2)} \times D^{(2)}$, не приведет к тождественному представлению и, стало быть, не будет иметь отличных от нуля матричных элементов. По этой же причине в случае f -электронов в гамильтониане (15.3) могут быть опущены члены ряда со значениями $k > 6$.

Симметрия окружения иона будет накладывать на коэффициенты A_{kq} некоторые дополнительные ограничения. Если точечная группа симметрии парамагнитного иона в кристалле содержит операцию инверсии, то в гамильтониане H_{CF} могут быть опущены все слагаемые с нечетными значениями k . Это связано с тем, что матричные элементы $\langle Y_{lm}(\vartheta, \varphi) | Y_{kq}(\vartheta, \varphi) | Y_{lm'}(\vartheta, \varphi) \rangle$ от сферических функций с нечетными k превращаются в нуль, так как при действии операции инверсии сферическая функция $Y_{kq}(\vartheta, \varphi)$ умножается на величину $(-1)^k$. Если же группа симметрии кристаллического поля не содержит инверсии, то члены суммы (15.3) с нечетными значениями k могут стать существенными, поскольку, благодаря им, к волновым функциям основной конфигурации могут примешиваться состояния конфигураций противоположной четности. Такими эффектами, в частности,

определяются интенсивности электрических дипольных переходов в оптических спектрах парамагнитных кристаллов. Слагаемое $Y_{kq}(\vartheta, \varphi)$ с $k = 0$ является константой, и может привести лишь к общему сдвигу всех уровней энергии данной электронной конфигурации, поэтому при рассмотрении магнитных и оптических свойств кристалла его также можно опустить. Однако оно может внести значительный вклад в энергию решетки. Дальнейшие упрощения выражения гамильтониана H_{CF} могут быть получены для каждого типа симметрии кристаллического поля на основе теоретико-групповых соображений.

Для этой цели просто достаточно из сферических функций соответствующих порядков до $k = 6$, включительно, сконструировать комбинации, преобразующиеся по тождественному представлению группы симметрии кристаллического поля, умножить их на соответствующие константы и степени величины радиус-вектора электрона r_i^k , а затем объединить в единый потенциал. Сами же комбинации следует находить с использованием операторов проектирования P_{Γ_1} неприводимых представлений $D^{(k)}$ группы вращений R_3 на тождественное представление Γ_1 группы G симметрии кристаллического поля:

$$P_{\Gamma_1} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_{\Gamma_1}^*(R) R. \quad (15.4)$$

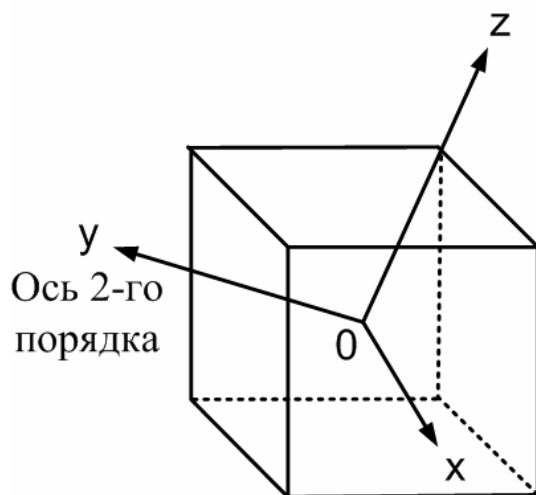


Рис. 1

Здесь $\chi_{\Gamma_1}^*(R)$ - комплексно сопряженная величина от характера элемента R группы симметрии G кристаллического поля в тождественном представлении Γ_1 , g - порядок группы G и суммирование осуществляется по всем элементам группы.

Действуя операторами (15.4) на сферические функции различных порядков, нетрудно найти выражения приводимых ниже гамильтонианов для

наиболее часто встречающихся симметрий внутри кристаллических полей¹:

$$H_{CF}^{куб}(\text{группы: } O_h, O) = A_4 \left[\sqrt{\frac{7}{12}} Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + A_6 \left[\sqrt{\frac{1}{8}} Y_{60} - \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right]. \quad (15.5a)$$

Потенциал записан в кубических осях, т.е. оси x, y, z направлены по осям 4-го порядка куба.

$$H_{CF}^{куб}(\text{группы: } T_h, T) = A_4 \left[\sqrt{\frac{7}{12}} Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + A_6 \left[\sqrt{\frac{1}{8}} Y_{60} - \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right] + A'_6 \left[\sqrt{\frac{11}{32}} (Y_{62} + Y_{6-2}) - \sqrt{\frac{5}{32}} (Y_{66} + Y_{6-6}) \right]. \quad (15.5б)$$

В качестве координатных осей x, y, z взяты оси 2-го порядка тетраэдра. Следует подчеркнуть, что при записи потенциала, во избежание неоднозначности, всегда необходимо указывать расположение осей системы координат, к которой он отнесен. Например, потенциал, кубической симметрии для групп O_h, O , записанный через сферические гармоники, полярной осью z которых является одна из осей 3-го порядка (пространственная диагональ куба), а оси x и y располагаются так, как показано на рис. 1 (ориентация Watanabe), при тех же значениях констант A_4 и A_6 будет иметь вид:

$$H_{CF}^{куб}(\text{группы: } O_h, O) = -A_4 \left[\sqrt{\frac{7}{27}} Y_{40} + \sqrt{\frac{10}{27}} (Y_{43} + Y_{4-3}) \right] + A_6 \left[4 \frac{\sqrt{2}}{9} Y_{60} + \frac{1}{9} \sqrt{\frac{35}{3}} (Y_{63} - Y_{6-3}) + \frac{1}{18} \sqrt{\frac{154}{3}} (Y_{66} + Y_{6-6}) \right]. \quad (15.5в)$$

Если же оси x и y повернуть на угол π вокруг оси 3-го порядка (ориентация Hutchings), то в силу того, что этот поворот умножает

¹ Во всех приводимых ниже гамильтонианах суммирование по электронам, степени величин их радиус-векторов и аргументы сферических функций, ради простоты, мы будем опускать.

каждую сферическую гармонику на $\exp(-iq\pi)$, предыдущее выражение, записанное в новых осях, становится таким:

$$H_{CF}^{куб}(\text{группы: } O_h, O) =$$

$$= -A_4 \left[\sqrt{\frac{7}{27}} Y_{40} - \sqrt{\frac{10}{27}} (Y_{43} + Y_{4-3}) \right] +$$

$$+ A_6 \left[4 \frac{\sqrt{2}}{9} Y_{60} - \frac{1}{9} \sqrt{\frac{35}{3}} (Y_{63} - Y_{6-3}) + \frac{1}{18} \sqrt{\frac{154}{3}} (Y_{66} + Y_{6-6}) \right]. \quad (15.5г)$$

По этой же причине поворот осей x и y на угол $\pi/4$ вокруг неизменной оси z (они будут после этого направлены по осям 2-го порядка куба) изменит на противоположные знаки слагаемых $Y_{k\pm 4}$ в потенциале (15.5а).

$$H_{CF}^{куб}(\text{группа } T_d) = A_3 (Y_{32} - Y_{3-2}) +$$

$$+ A_4 \left[\sqrt{\frac{7}{12}} Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + A_6 \left[\sqrt{\frac{1}{8}} Y_{60} - \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right]. \quad (15.5д)$$

Оси x, y, z направлены по осям 2-го порядка тетраэдра.

$$H_{CF}^{тетр}(\text{группы: } D_{4h}, D_4) =$$

$$= A_2 Y_{20} + A_4 Y_{40} + A'_4 (Y_{44} + Y_{4-4}) + A_6 Y_{60} + A'_6 (Y_{64} + Y_{6-4}). \quad (15.6а)$$

Ось z направлена по оси 4-го порядка, а осями x и y являются перпендикулярные ей оси 2-го порядка.

$$H_{CF}^{тетр}(\text{группа } C_{4v}) = A_1 Y_{10} + A_3 Y_{30} + A_5 Y_{50} + A'_5 (Y_{54} + Y_{5-4}) +$$

$$+ A_2 Y_{20} + A_4 Y_{40} + A'_4 (Y_{44} + Y_{4-4}) + A_6 Y_{60} + A'_6 (Y_{64} + Y_{6-4}). \quad (15.6б)$$

Ось z направлена по оси 4-го порядка, а оси x и y располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось 4-го порядка.

$$H_{CF}^{тетр}(\text{группа } D_{2d}) = A_3 (Y_{32} - Y_{3-2}) + A_5 (Y_{52} - Y_{5-2}) +$$

$$+ A_2 Y_{20} + A_4 Y_{40} + A'_4 (Y_{44} + Y_{4-4}) + A_6 Y_{60} + A'_6 (Y_{64} + Y_{6-4}). \quad (15.6в)$$

Ось z направлена по оси 4-го порядка, а осями x и y являются перпендикулярные ей оси 2-го порядка.

$$H_{CF}^{триг}(\text{группы: } D_{3d}, D_3) = A_2 Y_{20} + A_4 Y_{40} +$$

$$+ A'_4 (Y_{43} - Y_{4-3}) + A_6 Y_{60} + A'_6 (Y_{63} - Y_{6-3}) + A''_6 (Y_{66} + Y_{6-6}). \quad (15.7а)$$

Ось z направлена по оси 3-го порядка, ось y совпадает с одной из осей 2-го порядка.

$$H_{CF}^{\text{триг}}(\text{группа } C_{3v}) = A_1 Y_{10} + A_3 Y_{30} + \\ + A'_3 (Y_{33} - Y_{3-3}) + A_5 Y_{50} + A'_5 (Y_{53} - Y_{5-3}) + \\ + A_2 Y_{20} + A_4 Y_{40} + A'_4 (Y_{43} - Y_{4-3}) + A_6 Y_{60} + A'_6 (Y_{63} - Y_{6-3}) + A''_6 (Y_{66} + Y_{6-6}). \quad (15.76)$$

Ось z направлена по оси 3-го порядка, ось y расположена в одной из вертикальных плоскостей, проходящих через ось 3-го порядка.

Аналогичным образом, можно получить гамильтониан взаимодействия атома с кристаллическим полем симметрии, соответствующей любой кристаллографической точечной группе [9].

Хотя разложение потенциала в виде (15.3) является более естественным, в литературе, вслед за Стивенсом [10], было принято использовать его разложение по однородным гармоническим полиномам степени k , каждый из которых является определенной комбинацией шаровых гармоник, не обращая особого внимания на нормировку этих полиномов. Это новое разложение можно записать так:

$$H_{CF} = \sum_i \sum_{k,q} [B_k^q v_k^q(x_i, y_i, z_i) + C_k^q w_k^q(x_i, y_i, z_i)] = \\ = \sum_{k,q} (B_k^q V_k^q + C_k^q W_k^q), \quad (15.8)$$

где $v_k^q(x_i, y_i, z_i)$ и $w_k^q(x_i, y_i, z_i)$ - ненормированные однородные полиномы координат i -го электрона, пропорциональные $r^k (Y_{kq} + Y_{k-q})$ и $r^k i(Y_{kq} - Y_{k-q})$ соответственно, а величины V_k^q и W_k^q , стоящие в правой части выражения (15.8), являются составленными из них многоэлектронными операторами

$$V_k^q = \sum_{i=1}^N v_k^q(x_i, y_i, z_i), \quad W_k^q = \sum_{i=1}^N w_k^q(x_i, y_i, z_i). \quad (15.9)$$

Ниже в качестве примеров приводятся некоторые из таких полиномов:

$$v_2^0 = 3z^2 - r^2, \quad v_2^1 = xz, \quad v_2^2 = x^2 - y^2, \\ v_4^0 = 35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4, \quad v_4^1 = xz(7z^2 - 3r^2), \\ v_4^2 = (x^2 - y^2)(7z^2 - 3r^2), \quad v_4^3 = xz(x^2 - 3y^2), \\ v_4^4 = x^4 - 6x^2 y^2 + y^4, \\ w_2^1 = 2yz, \quad w_2^2 = 2xy,$$

$$\begin{aligned} w_4^1 &= yz(7z^2 - 3r^2), & w_4^2 &= 2xy(7z^2 - 3r^2), \\ w_4^3 &= yz(3x^2 - y^2), & w_4^4 &= 4xy(x^2 - y^2). \end{aligned} \quad (15.10)$$

Если симметрия поля такова что коэффициенты в разложении (15.3) все вещественны, то второй тип слагаемых в (15.8) будет отсутствовать и разложение можно будет записать так:

$$H_{\text{CF}} = \sum_i \sum_{k,q} B_k^q V_k^q(x_i, y_i, z_i) = \sum_{k,q} B_k^q V_k^q. \quad (15.11)$$

Полные выражения используемых полиномов $v_k^q(x, y, z)$ приведены, например, в книгах [11,12]. Там же указана и связь между коэффициентами в разложениях (15.3) и (15.11).

При записи гамильтониана взаимодействия атома с кристаллическим полем вместо сферических функций и гармонических полиномов в последние годы, вслед за Вайборном [13], часто используют операторы сферических функций $C_q^{(k)}$, определенные в (14.1). Тогда гамильтониан H_{CF} становится таким:

$$H_{\text{CF}} = \sum_i \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}(\vartheta_i, \varphi_i) = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}, \quad (15.12)$$

где предполагается, что степени радиусов электронов, которые в процессе вычисления матричных элементов будут превращены в одноэлектронные матричные элементы на радиальных функциях, содержатся в параметрах B_q^k , а величины $C_q^{(k)}$, стоящие в правой части выражения (15.10), являются многоэлектронными операторами сферических функций:

$$C_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N C_q^{(k)}(\vartheta_i, \varphi_i). \quad (15.13)$$

Параметры B_q^k , вообще говоря, являются комплексными величинами. Если вычисления будут проводиться для атомов, обладающих лишь одной незаполненной nl -оболочкой, то параметры B_q^k гамильтониана (15.12) (с $k = 2$ и 4 , например) будут связаны с параметрами выражения (15.8) следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 2B_2^0 \langle r^2 \rangle, & B_0^4 &= 8B_4^0 \langle r^4 \rangle, & B_0^6 &= 16B_6^0 \langle r^6 \rangle, \\ \text{Re } B_2^2 &= 2(6)^{-\frac{1}{2}} B_2^2 \langle r^2 \rangle, & \text{Im } B_2^2 &= -2(6)^{-\frac{1}{2}} C_2^2 \langle r^2 \rangle, \\ \text{Re } B_4^4 &= 4(10)^{-\frac{1}{2}} B_4^2 \langle r^4 \rangle, & \text{Im } B_4^4 &= -4(10)^{-\frac{1}{2}} C_4^2 \langle r^4 \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} B_3^4 &= -2(35)^{-\frac{1}{2}} B_4^3 \langle r^4 \rangle, \quad \operatorname{Im} B_3^4 = 2(35)^{-\frac{1}{2}} C_4^3 \langle r^4 \rangle, \\ \operatorname{Re} B_4^4 &= 8(70)^{-\frac{1}{2}} B_4^4 \langle r^4 \rangle, \quad \operatorname{Im} B_4^4 = -8(70)^{-\frac{1}{2}} C_4^4 \langle r^4 \rangle, \end{aligned} \quad (15.14)$$

где $\langle r^k \rangle$ - средние значения k -ых степеней радиусов электронов:

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty r^k P_{nl}^2(r) dr. \quad (15.15)$$

Наконец, можно получить еще одно представление гамильтониана взаимодействия атома с кристаллическим полем, если в качестве величин по которым ведется разложение, использовать единичные орбитальные неприводимые тензорные операторы $U_q^{(k)}$, определенные в (13.41). Тогда в случае атомов, обладающих лишь одной незаполненной nl -оболочкой, вместо (15.12) будем иметь:

$$H_{\text{CF}} = \sum_{k,q} B_q^k U_q^{(k)} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle = (-1)^l [l] \sum_{k,q} B_q^k \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} U_q^{(k)}. \quad (15.16)$$

Входящие в выражения потенциала кристаллического поля коэффициенты часто рассматриваются как подгоночные параметры, определяемые из эксперимента, но они могут быть и явно вычислены в рамках конкретной модели кристаллического поля¹. Например, в модели точечных зарядов сделать это для параметров гамильтониана (15.12) можно следующим образом.

Потенциал электростатического поля, создаваемый зарядом $-e_{\text{эф}}$, находящимся в точке со сферическими координатами (ρ, α, β) , на расстоянии ρ от ядра атома, значительно превышающем радиус электрона r (т.е. в области $r < \rho$), может быть записан в виде:

$$V(r, \vartheta, \varphi) = -\frac{e_{\text{эф}}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|} = -e_{\text{эф}} \sum_k \frac{r^k}{\rho^{k+1}} P_k(\cos \omega), \quad (15.17)$$

где ω - угол между радиус-векторами \mathbf{r} и $\boldsymbol{\rho}$, а $P_k(\cos \omega)$ - полином Лежандра. Используя далее теорему сложения сферических функций, ему можно придать вид:

¹ Проблема вычисления параметров кристаллического поля на основе той или иной микроскопической модели кристалла может составить предмет самостоятельного пособия. Здесь мы ограничимся их вычислением только в самой простой модели точечных зарядов.

$$V(r, \vartheta, \varphi) = -e_{\varphi\Phi} \sum_k \frac{r^k}{\rho^{k+1}} \sum_q C_q^{(k)*}(\alpha, \beta) C_q^{(k)}(\vartheta, \varphi). \quad (15.18)$$

Для потенциала, создаваемого совокупностью зарядов $-e_{\varphi\Phi}^j$, находящихся в точках с координатами $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$, будем иметь:

$$V(r, \vartheta, \varphi) = -\sum_j \frac{e_{\varphi\Phi}^j}{\rho_j^{k+1}} \sum_{k,q} r^k C_q^{(k)*}(\alpha_j, \beta_j) C_q^{(k)}(\vartheta, \varphi). \quad (15.19)$$

Подставляя это выражение в (15.2) и сравнивая полученный результат с (15.12), для коэффициентов B_q^k получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} B_q^k &= \sum_j \frac{e e_{\varphi\Phi}^j}{\rho_j^{k+1}} C_q^{(k)*}(\alpha_j, \beta_j) = \\ &= (-1)^q \left[\frac{(k-q)!}{(k+q)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{e e_{\varphi\Phi}^j}{\rho_j^{k+1}} P_k^q(\cos \alpha_j) e^{-iq\beta_j}. \end{aligned} \quad (15.20)$$

Слагаемые всех, рассмотренных видов гамильтонианов (15.3), (15.8), (15.12), (15.16) взаимодействия иона с полем кристалла, обладают вполне определенными свойствами преобразований по отношению к операциям группы вращений и для вычисления их матричных элементов можно воспользоваться теоремой Вигнера-Эккарта, если свойства трансформации волновых функций также будут четко определены. Конкретный же вид волновых функций, на которых потребуется вычислять матричные элементы от оператора H_{CF} , будет зависеть от того, в каком соотношении находятся между собой величины кулоновского взаимодействия электронов H_{EL} , спин-орбитального взаимодействия H_{SO} и взаимодействия с кристаллическим полем H_{CF} . Практически реализуются и, поэтому теоретически представляют интерес три различных случая.

Кристаллическое поле называют слабым, если оно не в состоянии нарушить связь между полным орбитальным и спиновым моментом иона. Поле считают средним, или промежуточным, если его действие сильнее спин-орбитальной связи электронов, но намного слабее взаимодействия между отдельными электронами. Наконец, поле называют сильным, если его действие значительно сильнее электростатического взаимодействия электронов незаполненной оболочки. Первые два случая реализуются в соединениях

редкоземельных элементов (от Ce до Yb) и элементов группы железа (от Ti до Cu) соответственно. Случай сильного поля в чистом виде не встречается, ибо если взаимодействие иона с кристаллическим полем становится значительнее взаимодействия между отдельными электронами, то вместо ионной связи всегда заметную роль начинает играть ковалентная связь парамагнитного иона с его ближайшими соседями и понятие кристаллического поля теряет смысл.

Если поле является слабым, то энергия иона в кристаллическом поле меньше расстояния между двумя соседними компонентами мультиплета $^{2S+1}L_J$ и $^{2S+1}L_{J'}$. В этом случае $H_{CF} < H_{SO}$ и кристаллическое поле частично или полностью снимает $(2J+1)$ -кратное вырождение компоненты мультиплета. В таком случае, каждую из них, по крайней мере, в первом приближении, можно рассматривать независимо друг от друга, пренебрегая примесью состояний соседних компонент, поскольку полный момент J будет являться приближенно хорошим квантовым числом.

В случае промежуточного поля $H_{EL} > H_{CF} > H_{SO}$ и мультиплетная структура полностью исчезает и J даже приближенно перестает быть хорошим квантовым числом. Поскольку теория возмущений требует, чтобы различные слагаемые в гамильтониане были учтены в порядке уменьшения их величины, то сначала необходимо будет рассмотреть действие кристаллического поля на состояния терма ^{2S+1}L , а затем уже определить, каким образом спин-орбитальное взаимодействие изменит получившиеся волновые функции и уровни энергии. В первом приближении при изучении расщепления данного терма ^{2S+1}L , можно пренебречь примесью состояний соседних термов, так что полный орбитальный момент L и, еще в большей степени, полный спиновый момент S , остаются хорошими квантовыми числами. В расчетах же, претендующих на большую точность, конечно, необходимо будет учитывать примесь других состояний.

Случай промежуточного поля, как уже было сказано, имеет место для многих солей элементов группы железа. Часто оказывается возможным представить кристаллический потенциал $V(\mathbf{r}_i)$ в виде суммы членов с понижающейся симметрией V_1, V_2 и т. д., из которых только первый намного больше величины спин-орбитального взаимодействия, что приводит к некоторым осложнениям. Тогда

необходимо сначала рассмотреть действие поля V_1 на состояния терма, а затем учесть эффект одновременного влияния потенциала V_2 и спин-орбитальной связи как возмущения.

Если реализуется случай сильного кристаллического поля, когда $H_{CF} > H_{EL}$, то энергетическая структура иона, для которой характерно существование термов, размывается, и L , даже приближенно, перестает быть хорошим квантовым числом. Корректной процедурой расчета окажется тогда возвращение к конфигурации и рассмотрение вопроса о том, как каждая одноэлектронная орбита видоизменяется в кристаллическом поле и каким образом снимается вырождение уровней энергии индивидуальных электронов. Различные электроны оказываются при этом на новых орбитах, и должна быть построена новая конфигурация с наименьшей энергией. Такая конфигурация называется “конфигурацией кристаллического поля”. Затем можно рассмотреть в качестве возмущения взаимодействие электронов друг с другом H_{EL} ; оно частично снимет вырождение конфигурации кристаллического поля и приведет к возникновению новых уровней энергии, которые можно назвать “термами кристаллического поля”, с новыми квантовыми числами, являющимися символами неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана H_{CF} , заменяющими полный орбитальный момент.

Случай сильного поля имеет место в основном в соединениях элементов $4d$ - и $5d$ -групп (групп палладия (от Zr до Ag) и платины (от Hf до Au)), а также в некоторых комплексах элементов группы железа. В действительности случай сильного кристаллического поля объединяется со случаем ковалентной связи, когда описание иона в терминах волновых функций, точно локализованных на данном ионе, становится уже неверным. Тем не менее, основные свойства магнитных ионов еще могут быть поняты на основе теории кристаллического поля. Это обстоятельство связано с тем, что многие свойства определяются симметрией окружения, а не конкретным видом взаимодействия парамагнитного иона с диамагнитным окружением.

Имея аналитические выражения гамильтониана H_{CF} , в любом из рассмотренных выше случаев проблема далее упирается в вычисление матричных элементов взаимодействия иона с кристаллическим полем.

Если гамильтониан H_{CF} представлен в виде разложения по операторам сферических функций (15.12), а волновые функции ионов, обладающих лишь одной незаполненной nl -оболочкой, обозначить через $|JM_J\rangle$, то для его матричных элементов будем иметь:

$$\langle JM_J | H_{\text{CF}} | J'M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \sum_{k,q} B_q^k \langle J \| C^{(k)} \| J' \rangle \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix}, \quad (15.21)$$

где величины $\langle J \| C^{(k)} \| J' \rangle$ являются соответствующими приведенными матричными элементами. Это выражение, разумеется, пригодно для всех трех ситуаций слабого, промежуточного и сильного кристаллических полей. Для случаев промежуточного и сильного полей все входящие в (15.21) величины полного момента J и его проекции M_J следует просто заменить на L , M_L и l , m_l соответственно. Вследствие того, что сферические функции являются чисто орбитальными операторами одно частичного типа, представляется удобным связать их с единичными тензорными операторами, т.е. перейти, по существу, к гамильтониану (15.16), чтобы затем использовать приведенные элементы единичных операторов. Так как, согласно (14.5),:

$$\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle = (-1)^l [l] \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

то можно записать, что:

$$C_q^{(k)} = N_k U_q^{(k)}, \quad (15.22)$$

где N_k - численные коэффициенты:

$$N_k = (-1)^l [l] \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (15.23)$$

а $U_q^{(k)}$ - единичные неприводимые тензорные операторы. Приведенные одноэлектронные матричные элементы, с которыми придется иметь дело в схеме сильного кристаллического поля, согласно определению (13.35), просто равны единицам. Элементы $\langle l^N SL \| U^{(k)} \| l^N SL' \rangle^1$,

¹ Проблемой вычисления этих элементов мы будем подробно заниматься в разделе 17, после того, как научимся конструировать антисимметричные многоэлектронные состояния $|l^N \gamma S L M_S M_L\rangle$.

которые потребуются для вычислений в рамках промежуточного кристаллического поля, для всех состояний конфигураций p^N , d^N и f^N приведены в книге [14]. Что же касается приведенных элементов $\langle l^N \gamma SLJ \| U^{(k)} \| l^N \gamma' SL'J' \rangle$, необходимость знания которых возникнет в представлении слабого поля, так они могут быть выражены через табличные величины $\langle l^N SL \| U^{(k)} \| l^N SL' \rangle$ посредством полученного нами ранее соотношения (13.27), если на орбитальный момент смотреть как на вторую подсистему общей системы полного углового момента:

$$\begin{aligned} & \langle l^N \gamma SLJ \| U^{(k)} \| l^N \gamma' SL'J' \rangle = \\ & = (-1)^{S+L'+J+k} [J, J']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{matrix} \right\} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma' SL' \rangle. \end{aligned} \quad (15.24)$$

В том случае, когда оператор H_{CF} будет рассматриваться в качестве возмущения, для учета взаимодействия атома с кристаллическим полем в первом порядке теории возмущений потребуются лишь диагональные матричные элементы, либо по орбитальным l , L , либо по полному J , угловым моментам. Тогда на основе теоремы Вигнера-Эккарта, матричные элементы от сферических функций или гармонических полиномов можно будет заменить матричными элементами от некоторых эквивалентных операторов, имеющих те же самые свойства трансформации, что и сферические функции или гармонические полиномы. Сами эти операторы удобно сконструировать из операторов, либо орбитальных, либо полного углового моментов. Так, например, функциям $\sum_i (x_i^2 - y_i^2)$ и $\sum_i (3z_i^2 - r_i^2)$, в случае вычислений на состояниях компоненты мультиплета, можно поставить в соответствие операторы $(J_x^2 - J_y^2)$ и $[3J_z^2 - J(J+1)]$ соответственно. Такое сопоставление проще всего провести, если в явных формулах для соответствующих $3j$ -символов, фигурирующих в теореме Вигнера-Эккарта, значения магнитных квантовых чисел M_J заменить операторами угловых моментов J_z [7]. Можно, однако, поступить иначе, а именно, из компонент l_x , l_y , l_z вектора \mathbf{l} , компонент L_x , L_y , L_z вектора \mathbf{L} , или компонент J_x , J_y , J_z вектора \mathbf{J} , составить тензорные операторы O_k^q , Ω_k^q , обладающие теми же свойствами преобразования, что и полиномы V_k^q

и W_k^q гамильтониана (15.8). Тогда, например, для матричных элементов на состояниях терма можно будет написать равенство:

$$\langle SLM_S M_L | V_k^q | SLM_S M'_L \rangle = a_k < r^k > \langle SLM_S M_L | O_k^q(\mathbf{L}) | SLM_S M'_L \rangle. \quad (15.25)$$

При вычислении матричных элементов на состояниях компоненты мультиплетного оператора $O_k^q(\mathbf{L})$ следует заменить на операторы $O_k^q(\mathbf{J})$. Константы пропорциональности a_k являются отношениями соответствующих приведенных матричных элементов и зависят от конкретных рассматриваемых состояний и сопоставляемых операторов. Вместо широко используемых неудачных обозначений α, β, γ этих коэффициентов a_2, a_4, a_6 , Абрагам [12] предложил писать $(l\|\alpha\|l), (L\|\alpha\|L), (J\|\alpha\|J)$ и т.д., чтобы было ясно, с чем мы конкретно имеем дело: с состояниями одиночных электронов, или с $|SLM_S M_L\rangle$ и $|SLJM_J\rangle$ - представлениями.

Нахождение эквивалентных полиномов осложняется тем, что компоненты операторов, в отличие от декартовых координат электронов, не коммутируют друг с другом. Поэтому при конструировании оператора, эквивалентного выражению $x^k y^l z^m$, приходится брать среднее арифметическое из $(k+l+m)!/k!l!m!$ возможных перестановок операторов $J_x \dots J_x J_y \dots J_y J_z \dots J_z$. Например, функции $\sum_i x_i y_i$ ставится в соответствие оператор $(J_x J_y + J_y J_x)/2$. В более сложных случаях это среднее симметризованное произведение можно затем упростить, используя правила коммутации операторов J_x, J_y и J_z . Образуя оператор, эквивалентный сумме $\sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + 3r_i^4)$, мы должны заменять $\sum_i r_i^4$, не величиной $(J^2)^2$, собственные значения которой равны $J^2(J+1)^2$, а выражением:

$$\begin{aligned} \frac{1}{6} \sum_{i,j=x,y,z} (J_i^2 J_j^2 + J_j^2 J_i^2 + J_i J_j J_i J_j + J_j J_i J_j J_i + J_i J_j^2 J_i + J_j J_i^2 J_j) = \\ = J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 + \\ + \frac{1}{6} (J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2 + J_x J_y J_x J_y + J_y J_x J_y J_x + J_x J_y^2 J_x + J_y J_x^2 J_y + \\ + J_y^2 J_x^2 + J_x^2 J_y^2 + J_y J_x J_y J_x + J_x J_y J_x J_y + J_y J_x^2 J_y + J_x J_y^2 J_x + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \dots + \\
& + J_z^2 J_x^2 + J_x^2 J_z^2 + J_z J_x J_z J_x + J_x J_z J_x J_z + J_z J_x^2 J_z + J_x J_z^2 J_x + \\
& + J_x^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2 + J_x J_z J_x J_z + J_z J_x J_z J_x + J_x J_z^2 J_x + J_z J_x^2 J_z.
\end{aligned}$$

Путем многократного использования правил коммутации операторов J_x , J_y , J_z , это выражение можно свести к оператору, собственные значения которого будут равны $J^2(J+1)^2 - J(J+1)/3$, однако эти вычисления являются слишком утомительными.

Эквивалентные операторы были впервые введены Стивенсом [10]. Далее этот метод развивался Эллиотом, Джаддом, и др. Все операторы, эквивалентные членам гамильтониана H_{CF} , сейчас приводятся в виде таблиц, которые можно найти в монографиях [11,12]. Разработка этого метода в свое время обеспечила значительный прогресс в исследованиях парамагнитных кристаллов с атомами элементов переходных групп, поскольку позволила громоздкие прямые расчеты матричных элементов потенциала кристаллического поля заменить сравнительно простыми вычислениями матричных элементов полиномов операторов углового момента на своих собственных функциях. Прямые расчеты в методе эквивалентных операторов все же необходимо провести для того, чтобы раз и навсегда вычислить константы пропорциональности $(I\|\alpha\|I)$, $(L\|\alpha\|L)$, $(J\|\alpha\|J)$, $(I\|\beta\|I)$, ..., $(J\|\gamma\|J)$, в выражениях типа (15.25), которые определяются характером рассматриваемого уровня и рангом эквивалентного оператора. В настоящее время эти константы пропорциональности найдены для всех необходимых случаев и приводятся обычно вместе с таблицами эквивалентных операторов. Следует заметить, что вычисление матричных элементов от эквивалентных операторов также довольно утомительная процедура и к ней обычно прибегают люди, незнакомые с теоремой Вигнера-Эккарта и не умеющие пользоваться $3j$ - и $6j$ -символами. Однако в последнее время их труд тоже значительно облегчен благодаря появлению многочисленных таблиц матричных элементов эквивалентных операторов, которые также можно найти в уже упоминавшихся монографиях.

Необходимо еще отметить, что метод эквивалентных операторов был развит для вычисления матричных элементов, диагональных по квантовым числам одного электрона, терма или компоненты мультиплета. Однако затем были сделаны попытки распространить его

на вычисление и недиагональных матричных элементов, связывающих соседние по энергии нулевого гамильтониана состояния. Метод эквивалентных операторов тогда значительно усложняется и становится, по сути, равнозначным использованию теоремы Вигнера-Эккарта с аналитическим представлением $3j$ символов. Некоторые примеры такого рода можно найти в монографиях [11,12] (см. также получение формулы для матричного элемента $\langle \gamma SLJM_J | L_q^{(1)} + g_s S_q^{(1)} | \gamma SLJ + 1M'_J \rangle$ в следующем разделе).

Как отметили Абрагам и Блини [12], к сожалению, получилось так, что в своей пионерской работе [10] Стивенс при вычислении матричных элементов гамильтониана взаимодействия иона с кристаллическим полем не воспользовался существовавшей уже в то время операторной техникой Рака, а ввел в употребление метод эквивалентных операторов. Однако к настоящему времени с использованием этого аппарата выполнено такое большое количество печатных работ, особенно касающихся парамагнитного резонанса, что попытка перевести их на язык техники Рака скорее привела бы к потерям, чем к выигрышу. Многие люди по-прежнему продолжают пользоваться этим методом в своей работе, но, конечно, следует отдать предпочтение использованию теоремы Вигнера-Эккарта и вычислению приведенных матричных элементов на основе техники Рака с применением таблиц [4,14].

Остановимся теперь на проблеме вычисления коэффициентов пропорциональности $(l \| \alpha \| l), \dots, (J \| \gamma \| J)$, фигурирующих в методе эквивалентных операторов. Аналитически проще всего это сделать для одноэлектронных состояний. Пусть нас интересует коэффициент $(l \| \alpha \| l)$. Возьмем в качестве примера оператор $v_2^0 = (3z^2 - r^2)$. Используемый эквивалентный ему оператор имеет вид $(l \| \alpha \| l) < r^2 > [3l_z^2 - l(l+1)]$. Вследствие того, что:

$$v_2^0 = (3z^2 - r^2) = 4r^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} Y_{20} = 2r^2 C_0^{(2)} = 2r^2 (-1)^l [l] \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} u_0^{(2)}, \quad (15.26)$$

для матричного элемента $\langle lm_l | v_2^0 | lm'_l \rangle$ по теореме Вигнера-Эккарта будем иметь:

$$\langle lm_l | v_2^0 | lm'_l \rangle = 2 \langle r^2 \rangle (-1)^{2l-m_l} [l] \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m_l & 0 & m'_l \end{pmatrix}. \quad (15.27)$$

Из последнего $3j$ -символа видим, что отличны от нуля только диагональные по m_l элементы и для случая $m_l = 0$ найдем:

$$\langle lm_l = 0 | v_2^0 | lm'_l = 0 \rangle = 2 \langle r^2 \rangle [l] \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (15.28)$$

Подставляя сюда выражение $3j$ -символа:

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -(-1)^l \left[\frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (15.29)$$

окончательно получим:

$$\langle lm_l = 0 | v_2^0 | lm'_l = 0 \rangle = 2 \langle r^2 \rangle \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)}. \quad (15.30)$$

Этот же матричный элемент, вычисленный посредством эквивалентного оператора, имеет вид:

$$\langle lm_l = 0 | v_2^0 | lm'_l = 0 \rangle = -(l \| \alpha \| l) \langle r^2 \rangle l(l+1). \quad (15.31)$$

Из сравнения этих двух значений (15.30) и (15.31) одного и того же матричного элемента и находим выражение для интересующего нас коэффициента:

$$(l \| \alpha \| l) = -\frac{2}{(2l-1)(2l+3)}. \quad (15.32)$$

В частности, для d - и f -электронов будем иметь $(d \| \alpha \| d) = -2/21$, $(f \| \alpha \| f) = -2/45$. Аналогичным образом можно вычислить и другие одно электронные коэффициенты $(l \| \beta \| l)$ и $(l \| \gamma \| l)$.

Столь же просто, хотя и не аналитически, а численно, можно найти значения и коэффициентов $(L \| \alpha \| L), \dots, (J \| \gamma \| J)$ для любых термов и компонент мультиплетов конфигураций p^N , d^N и f^N , если воспользоваться таблицами приведенных матричных элементов и $3j$ - и $6j$ -символов [4,14].

15.2. Взаимодействие атома с внешним магнитным полем

Уровни энергии свободных атомов после учета кулоновского и спин-орбитального взаимодействий остаются $(2J+1)$ -кратно

вырождены. Это вырождение, однако, может быть снято приложением внешнего магнитного поля, в результате действия которого уровень с данным значением полного момента J , расщепляется на $(2J+1)$ компонент. Каждая компонента будет характеризоваться проекцией M_J полного момента на направление магнитного поля.

Изучение расщепления уровней энергии в приложенных магнитных полях позволяет получать сведения о магнитных свойствах уровней энергии, которые в дальнейшем могут быть использованы для понимания магнитных свойств и твердых тел, в которые эти атомы и ионы оказываются внедрены. Происходящее под действием магнитного поля расщепление спектральных линий (эффект Зеемана), само по себе, является для спектроскопистов мощным инструментом при анализе сложных спектров.

Как следует из уравнения Дирака, при наложении внешнего магнитного поля к гамильтониану одиночного электрона добавляется слагаемое:

$$\beta(\mathbf{H}(\mathbf{l} + 2\mathbf{s})),$$

где $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ - есть магнетон Бора. Для многоэлектронного атома гамильтониан взаимодействия с магнитным полем будет иметь вид:

$$H_Z = \beta(\mathbf{H} \sum_{i=1}^N (\mathbf{l}_i + g_s \mathbf{s}_i)) = \beta(\mathbf{H}(\mathbf{L} + g_s \mathbf{S})), \quad (15.33)$$

где коэффициент 2 мы заменили множителем $g_s = 2.0023$ с тем, чтобы принять во внимание более точное значение гиромангнитного отношения для спина электрона, полученное методами квантовой электродинамики.

Оценивая величину расщепления уровней энергии в типичных магнитных полях ($H \sim 2 \cdot 10^4$ эрстед), которые используются, например, в экспериментах по эффекту Зеемана или по электронному парамагнитному резонансу, убеждаемся в том, что она составляет всего несколько см^{-1} . Из таблиц 1 и 2 можно увидеть, что расстояния между компонентами мультиплетов ΔE_J для элементов группы железа равны сотням, а для элементов редких земель тысячам см^{-1} . В связи с этим, взаимодействие (15.33) с хорошей точностью можно считать возмущением, накладываемым на атом с системой уровней, характеризуемых состояниями $|l^N \gamma SLJM_J\rangle$. Функции $|JM_J\rangle$ полного момента образуют базис неприводимого представления $D^{(J)}$ группы

R_3 . Вектор $(\mathbf{L} + g_s \mathbf{S})$ преобразуется по неприводимому представлению $D^{(1)}$ этой же группы, а в разложении прямого произведения $D^{(J)} \times D^{(1)}$ представление $D^{(J)}$ содержится только один раз. Таким образом, матричные элементы вектора $(\mathbf{L} + g_s \mathbf{S})$, которые необходимо вычислять при рассмотрении зеемановского взаимодействия (15.33), согласно теореме Вигнера-Экарта, должны быть пропорциональны матричным элементам любого другого вектора. Поскольку состояния, на которых матричные элементы предстоит вычислять, являются собственными состояниями оператора полного момента \mathbf{J} , то в качестве такого вектора удобно взять именно сам вектор \mathbf{J} . Тогда мы можем утверждать, что имеет место равенство:

$$\langle JM_J | \mathbf{L} + g_s \mathbf{S} | JM'_J \rangle = g \langle JM_J | \mathbf{J} | JM'_J \rangle, \quad (15.34)$$

где коэффициент пропорциональности g – есть так называемый “фактор Ланде”. Ясно, что все ненулевые матричные элементы должны быть диагональны по значениям полного спинного S и полного орбитального L моментов атома. Значение g – фактора Ланде, определяемого равенством (15.34), можно найти следующим образом.

Как видно из (15.34), g – фактор Ланде является по существу отношением двух приведенных матричных элементов:

$$g = \frac{\langle SLJ \| L^{(1)} + g_s S^{(1)} \| SLJ \rangle}{\langle SLJ \| J^{(1)} \| SLJ \rangle}. \quad (15.35)$$

Приведенный матричный элемент, стоящий в знаменателе, есть элемент оператора полного момента на своих собственных функциях и в соответствии с (13.39), имеет значение: $\langle SLJ \| J^{(1)} \| SLJ \rangle = [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}$. Элемент же числителя может быть вычислен посредством формул раздела 13.3, если спиновый и орбитальный моменты атома будем рассматривать в качестве подсистем, а полный момент – будет представлять всю систему. Используя соотношения (13.27) и (13.26) для орбитального и спинного моментов соответственно, для всего матричного элемента числителя можно получить:

$$\langle SLJ \| L^{(1)} + g_s S^{(1)} \| SLJ \rangle = (-1)^{S+L+J+1} [J] \left\{ \begin{matrix} J & 1 & J \\ L & S & L \end{matrix} \right\} \langle L \| L^{(1)} \| L \rangle +$$

$$+(-1)^{S+L+J+1} g_s[J] \left\{ \begin{matrix} J & 1 & J \\ S & L & S \end{matrix} \right\} \langle S \| S^{(1)} \| S \rangle.$$

Подставляя вместо приведенных матричных элементов $\langle L \| L^{(1)} \| L \rangle$, $\langle S \| S^{(1)} \| S \rangle$ и $6j$ -символов их выражения через величины моментов (13.39) и (14.11), всему отношению (15.35) можно придать вид:

$$g = -\frac{(2J+1)}{[J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}} \left\{ \begin{aligned} & \times \frac{g_s[S(S+1)(2S+1)]^{\frac{1}{2}} \times}{2[S(S+1)(2S+1)J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}} + \\ & + [L(L+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \frac{[S(S+1) - L(L+1) - J(J+1)]}{2[L(L+1)(2L+1)J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \right\} =$$

$$= -g_s \frac{L(L+1) - S(S+1) - J(J+1)}{2J(J+1)} - \frac{S(S+1) - L(L+1) - J(J+1)}{2J(J+1)} = \quad (15.36)$$

$$= 1 + (g_s - 1) \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Следует обратить внимание на то, что полученное выражение g – фактора справедливо для компоненты мультиплета любого атома, поскольку в ходе его вывода не делалось никаких ограничений на число электронов.

В тех случаях, когда прикладываемое магнитное поле окажется очень большим, или, когда два уровня энергии с различными J достаточно близки, соотношение $H_{\text{EL}}, H_{\text{SO}} \gg H_Z$ уже будет не верно, и для анализа картины расщепления уровней энергии под действием магнитного поля потребуется вычисление матричных элементов оператора H_Z , недиагональных по J . С использованием техники тензорных операторов их тоже достаточно легко получить.

Для матричного элемента, связывающего, например, состояния двух компонент мультиплетов с величинами полного момента J и $J+1$, с использованием теоремы Вигнера-Экарта будем иметь:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma SLJM_J | L_q^{(1)} + g_s S_q^{(1)} | \gamma SLJ+1M'_J \rangle = \\ & = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J+1 \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle \gamma SLJ \| L^{(1)} + g_s S^{(1)} \| \gamma SLJ+1 \rangle. \end{aligned} \quad (15.37)$$

Приведенный матричный элемент опять может быть найден посредством формул раздела 13.3, если спиновый и орбитальный моменты атома рассматривать в качестве подсистем. Используя соотношения (13.27) и (13.26), получаем:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma SLJ \| L^{(1)} + g_s S^{(1)} \| \gamma SLJ + 1 \rangle = \\ & = (-1)^{S+L+J+1} [(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}} \left\{ [L(L+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} J & 1 & J+1 \\ L & S & L \end{Bmatrix} - \right. \\ & \quad \left. - g_s \begin{Bmatrix} J & 1 & J+1 \\ S & L & S \end{Bmatrix} [S(S+1)(2S+1)]^{\frac{1}{2}} \right\}. \end{aligned}$$

Если далее воспользоваться выражением $6j$ -символа с одним аргументом, равным единице [6]

$$\begin{Bmatrix} L & S & J+1 \\ 1 & J & S \end{Bmatrix} = (-1)^R \left[\frac{(R+1)(R-2L)(R-2S)(R-2J-1)}{S(2S+1)(2S+2)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (15.38)$$

где $R = L + S + J + 1$, то приведенному элементу можно придать вид:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma SLJ \| L^{(1)} + g_s S^{(1)} \| \gamma SLJ + 1 \rangle = \\ & = (g_s - 1)(-1)^{S+L+J} \begin{Bmatrix} L & S & J+1 \\ 1 & J & S \end{Bmatrix} [S(S+1)(2S+1)(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}} = \quad (15.39) \\ & = -(g_s - 1) \left[\frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Зная приведенный элемент, можно теперь вычислить любой матричный элемент, связывающий состояния двух соседних компонент мультиплетов. Для диагонального элемента, например, от оператора $L_z + g_s S_z$ по формуле (15.37) с использованием выражения $3j$ -символа [6]

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J & 1 & J+1 \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} &= (-1)^{J-M_J-1} \left[\frac{(J+M_J+1)(J-M_J+1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= (-1)^{J-M_J-1} \left[\frac{(J+1)^2 - M_J^2}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (15.40)$$

и найденного выше приведенного матричного элемента (15.39), получаем:

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma SLJM_J | L_0^{(1)} + g_s S_0^{(1)} | \gamma SLJ+1M_J \rangle = \\
& = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J+1 \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} \langle \gamma SLJ || L^{(1)} + g_s S^{(1)} || \gamma SLJ+1 \rangle = \\
& = (g_s - 1) [(J+1)^2 - M_J^2]^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times \left[\frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

Разумеется, если мы найдем приведенный матричный элемент:

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma SLJ || L^{(1)} + g_s S^{(1)} || \gamma SLJ' \rangle = \\
& = (-1)^{S+L+1} [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ (-1)^J [L(L+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L & S & L \end{Bmatrix} + \right. \\
& \quad \left. + g_s (-1)^{J'} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ S & L & S \end{Bmatrix} [S(S+1)(2S+1)]^{\frac{1}{2}} \right\},
\end{aligned}$$

то по теореме Вигнера-Эккарта сможем вычислить матричные элементы, связывающие состояния любых компонент мультиплета данного терма.

В заключение отметим, что для атомов, находящихся в кристалле и подверженных действию кристаллического поля, необходимо будет рассматривать расщепление в приложенных магнитных полях не компонент мультиплетов, а уровней энергии, на которые расщепится либо терм в промежуточном поле, либо компонента мультиплета с данным J – в слабом кристаллическом поле. Матричные элементы гамильтониана H_Z (15.33) тогда придется вычислять на функциях, которые окажутся некоторыми линейными комбинациями, либо $|SLM_S M_L\rangle$, либо $|SLJM_J\rangle$, состояний.

16. Волновые функции многоэлектронных атомов

16.1. Генеалогические коэффициенты

Мы смогли достаточно просто вычислить матричные элементы различных взаимодействий для двух электронных конфигураций вследствие того факта, что использование техники тензорных операторов позволило свести их к вычислению одно или двух электронных матричных элементов.

Если нас будут интересовать матричные элементы для состояний многоэлектронных конфигураций, то при использовании методов тензорной алгебры мы столкнемся с вопросом выбора различных частей системы. Если речь будет идти о вычислении матричных элементов одно частичных операторов, то наиболее естественным представляется разделение всей многоэлектронной системы на такие две части, где роль одной части играет какой-либо один электрон, а роль второй – вся остальная система без одного электрона. Однако, если в случае двух электронов такое разделение могло быть проведено без препятствий, то сейчас мы столкнемся с необходимостью знания того, каким образом волновая функция полной системы образуется из волновых функций названных выше отдельных ее частей. Первое, что приходит в голову, это попытаться результирующую функцию представить в виде линейной комбинации исходных функций, полученной по правилу сложения угловых моментов. Однако, волновые функции, построенные при помощи формул векторной связи, не являются антисимметричными, как это требуется принципом запрета Паули. Необходимо их дополнительно антисимметризовать. Антисимметризация может быть проведена с помощью оператора антисимметризации:

$$A = (N)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p P,$$

где суммирование распространено на все перестановки электронов P , а p – четность такой перестановки. Однако, если среди электронов имеется более, чем два эквивалентных, то такой процесс приводит к системе функций, среди которых имеются, вообще говоря, линейно зависимые. Подобная система функций требует дополнительной

ортогонализации, сильно осложняющей вычисления. Кроме того, наличие в линейной комбинации членов с разным порядком координат электронов затрудняет применение тензорной алгебры, так как в этом случае приходится вычислять большое количество матричных элементов, отличающихся перестановками координат электронов. Помимо всего сказанного, при таком способе построения функций многоэлектронной системы при наличии одинаковых термов генеалогическая характеристика термов остается неопределенной.

Значительно более удобный и общий метод построения волновых функций многоэлектронных систем был предложен в одной из работ Дж. Рака [15]. Волновая функция оболочки строится с помощью, так называемых, “генеалогических коэффициентов” (fractional parentage coefficients) эквивалентных частиц, и при этом, антисимметрия волновой функции оболочки обеспечивается без перестановки координат частиц. Начнем изучение такого способа построения волновых функций с рассмотрения функции трех эквивалентных электронов.

Если состояния двух эквивалентных электронов объединяются посредством обычной формулы векторной связи, то собственные функции двухэлектронной системы получаются антисимметричными или симметричными соответственно тому, четной или нечетной оказывается сумма $S+L$. Собственные функции состояний с четной суммой $S+L$ являются нормированными собственными функциями разрешенных состояний конфигурации l^2 . Если таким же образом к разрешенным состояниям добавить функцию третьего электрона с моментом l , то получаемые функции являются, вообще говоря, антисимметричными только относительно перестановки первых двух электронов, но не относительно третьего¹. В самом деле, функцию $|l^2 S' L', l, SL\rangle^2$ можно записать в виде линейной комбинации:

$$|l^2 S' L', l, SL\rangle = \sum_{S'', L''} \langle l_1, (l_2 l_3) S'' L'', SL | l^2 S' L', l_3, SL \rangle |l_1 (l_2 l_3) S'' L'', SL\rangle \quad (16.1)$$

¹ Говоря об электроне с моментом l , мы, конечно, имеем в виду и со спином s , но, ради краткости, здесь и в последующих формулах этого раздела спин электрона не будем упоминать.

² Величины проекций моментов M_S и M_L в записи волновой функции далее будем опускать, поскольку все преобразования, которые в этом разделе мы будем проводить, будут касаться только самих моментов S и L .

функций $|l_1(l_2l_3)S''L'',SL\rangle$, в которых момент одного из двух первых электронов отвязан от второго и связан с моментом третьего электрона¹. Сумма (16.1), вообще говоря, содержит слагаемые и с разрешенными и с запрещенными значениями S'' и L'' . Следовательно, состояние $|l^2S'L',l,SL\rangle$ не может быть собственной функцией конфигурации l^3 . Чтобы попытаться такую функцию найти, обратим внимание на то, что состояния $|l^3SL\rangle$ могут быть получены из состояний, вообще говоря, любых термов $S'L'$ конфигурации l^2 . В таком случае, можно попытаться объединить все возможные состояния $|l^3SL\rangle$, полученные из всех термов конфигурации l^2 , в такую линейную комбинацию, в которой все запрещенные состояния компенсировались бы между собой. Иначе говоря, допустим, что собственной функцией конфигурации l^3 может быть только такая линейная комбинация

$$|l^3\gamma SL\rangle = \sum_{S',L'} \langle l^2S'L',l,SL || l^3\gamma SL \rangle |l^2S'L',l,SL\rangle, \quad (16.2)$$

в которой, после применения преобразования (16.1), коэффициенты при появившихся состояниях $|l(l_1l_2)S''L'',SL\rangle$, с запрещенными значениями суммы $S'' + L''$, окажутся равными нулю. Коэффициенты $\langle l^2S'L',l,SL || l^3\gamma SL \rangle$ линейной комбинации (16.2) называются генеалогическими коэффициентами, поскольку они показывают из каких термов конфигурации l^2 , путем добавления к ним еще одного электрона, образуются функции данного терма конфигурации l^3 . Таким образом, для того, чтобы получить собственную функцию терма γSL конфигурации l^3 , в комбинацию (16.2) следует подставить функцию $|l^2S'L',l,SL\rangle$, представленную в виде (16.1), и потребовать, чтобы коэффициенты при всех появившихся запрещенных состояниях оказались равными нулю:

$$\sum_{S',L'} \langle l^2S'L',l,SL || l^3\gamma SL \rangle \langle l_1,(l_2l_3)S''L'',SL | l^2S'L',l_3,SL \rangle = 0 \quad (16.3)$$

(для всех случаев, когда $S'' + L''$ нечетно).

¹ Далее мы будем говорить просто об отвязывании или привязывании электронов, имея при этом в виду отвязывание или привязывание их спиновых и орбитальных моментов.

Заменяя выражения коэффициентов $\langle l_1, (l_2 l_3) S'' L'', SL | l^2 S' L', l_3, SL \rangle^1$ 6j-символами, в соответствии с (12.5), этому требованию можно придать более удобный для практического использования вид:

$$\sum_{S', L'} \left\{ \begin{matrix} l L L'' \\ l l L' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} S S'' \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} S' \end{matrix} \right\} \{ [S'] [L'] \}^{\frac{1}{2}} \langle l^2 S' L', l, SL || l^3 \gamma SL \rangle = 0 \quad (16.4)$$

(для всех случаев, когда $S'' + L''$ нечетно).

Так как функция, антисимметричная относительно перестановки электронов 1 и 2 и относительно перестановки электронов 2 и 3, является антисимметричной относительно перестановки всех трех электронов, условие (16.3) или (16.4) является необходимым и достаточным для определения генеалогических коэффициентов термов конфигурации l^3 . Число независимых не тривиальных решений системы уравнений (16.4) для данного терма SL равно числу разрешенных однотипных термов в конфигурации l^3 . Если это число превышает единицу, то одинаковые термы могут быть различаемые дополнительным параметром γ . Само понятие генеалогических коэффициентов было введено впервые Бэчером и Гоудсмитом, метод же их вычисления был дан Д. Рака. Им же были изучены и их свойства.

В качестве иллюстрации метода вычисления генеалогических коэффициентов найдем собственную функцию терма 2D конфигурации p^3 . Конфигурация $pn'p$ двух неэквивалентных электронов имеет термы: $^1S, ^3P, ^1D; ^3S, ^1P, ^3D$, из них нечетной суммой $S'' + L''$ соответственно 1+0, 0+1 и 1+2 обладает вторая тройка термов, которая оказывается запрещенной у конфигурации p^2 , когда электроны становятся эквивалентными. В соответствии с (16.2) и (16.4), искомую функцию терма 2D конфигурации p^3 следует записать в виде комбинации:

$$\begin{aligned} |p^3 {}^2D\rangle = & \langle p^2 {}^1S, p, {}^2D || p^3 {}^2D \rangle |p^2 {}^1S, p, {}^2D\rangle + \\ & + \langle p^2 {}^3P, p, {}^2D || p^3 {}^2D \rangle |p^2 {}^3P, p, {}^2D\rangle + \end{aligned}$$

¹ Коэффициенты преобразований, осуществляющих переход от одного способа связи нескольких моментов к другому, далее, ради краткости, мы будем называть коэффициентами пересвязки моментов.

$$\begin{aligned}
& + \langle p^{2^1}D, p, {}^2D \parallel p^{3^2}D \rangle |p^{2^1}D, p, {}^2D\rangle = \\
& = x |p^{2^1}S, p, {}^2D\rangle + y |p^{2^3}P, p, {}^2D\rangle + z |p^{2^1}D, p, {}^2D\rangle,
\end{aligned} \tag{16.5}$$

коэффициенты которой могут быть найдены из следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned}
& x \begin{Bmatrix} 120 \\ 110 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} + 3y \begin{Bmatrix} 120 \\ 111 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \end{Bmatrix} + (5)^{\frac{1}{2}} z \begin{Bmatrix} 120 \\ 112 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} = 0, \\
& \quad (S'' + L'' = 1 + 0) \\
& x \begin{Bmatrix} 121 \\ 110 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} + 3y \begin{Bmatrix} 121 \\ 111 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \end{Bmatrix} + (5)^{\frac{1}{2}} z \begin{Bmatrix} 121 \\ 112 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} = 0, \\
& \quad (S'' + L'' = 0 + 1) \\
& x \begin{Bmatrix} 122 \\ 110 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} + 3y \begin{Bmatrix} 122 \\ 111 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \end{Bmatrix} + (5)^{\frac{1}{2}} z \begin{Bmatrix} 122 \\ 112 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} = 0 \\
& \quad (S'' + L'' = 1 + 2).
\end{aligned} \tag{16.6}$$

Вследствие того, что моменты 1-ой строки всех трех $6j$ -символов $\begin{Bmatrix} 120 \\ *** \end{Bmatrix}$, присутствующих в 1-ом уравнении, не удовлетворяет условию

треугольника, это уравнение превращается в тривиальное тождество: $0 = 0$. Аргументы $6j$ -символов $\begin{Bmatrix} *2* \\ 1*0 \end{Bmatrix}$ по орбитальным моментам,

стоящих в 1-ых слагаемых 2-го и 3-го уравнений, тоже не подчиняются условию треугольника, что приводит к исчезновению этих слагаемых. Поэтому, коэффициент x оказывается неопределенным, и вся система (16.6), после подстановки в нее численных значений $6j$ -символов [4]

$$\begin{aligned}
& \begin{Bmatrix} 211 \\ 111 \end{Bmatrix} = \frac{1}{6}, \quad \begin{Bmatrix} 221 \\ 111 \end{Bmatrix} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{5}}, \quad \begin{Bmatrix} 221 \\ 211 \end{Bmatrix} = -\frac{1}{10}, \\
& \begin{Bmatrix} 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{Bmatrix} = \frac{1}{2}, \quad \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \end{Bmatrix} = -\frac{1}{2}, \quad \begin{Bmatrix} 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{Bmatrix} = \frac{1}{6},
\end{aligned} \tag{16.7}$$

приобретает вид: $\frac{1}{4}y + \frac{1}{4}z = 0$, $-y - z = 0$ двух зависимых уравнений. Из системы находим, что $y = -z$. Генеалогический коэффициент $x = \langle p^{2^1}S, p, {}^2D \parallel p^{3^2}D \rangle$, оставшийся неопределенным, должен быть положен равным нулю. Это следует из того, что терм 2D конфигурации

p^3 , в принципе, не может быть порожден термом 1S конфигурации p^2 , поскольку из орбитального момента $L = 0$ невозможно получить значение $L = 2$ путем добавления к нему орбитального момента ($l = 1$) p -электрона. Два же других коэффициента y и z можно, например, принять равными $(2)^{-\frac{1}{2}}$ и $-(2)^{-\frac{1}{2}}$ соответственно, так как искомая функция должна быть нормирована на единицу, а фаза ее остается неопределенной. Таким образом, антисимметричную собственную функцию терма 2D конфигурации p^3 можно представить в виде:

$$|p^3 {}^2D M_S M_L\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} |p^2 {}^3P, p, {}^2D M_S M_L\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} |p^2 {}^1D, p, {}^2D M_S M_L\rangle, \quad (16.8)$$

где функции $|p^2 {}^3P, p, {}^2D M_S M_L\rangle$ и $|p^2 {}^1D, p, {}^2D M_S M_L\rangle$ являются функциями, полученными связыванием посредством коэффициентов Клебша-Гордона состояний орбитального и спинного моментов соответствующих термов конфигурации p^2 с состояниями спинного и орбитального моментов присоединяемого третьего p -электрона.

Интересно убедиться в том, что полученные состояния действительно являются антисимметричными по отношению к перестановкам всех трех электронов, а за одним и увидеть, как исчезают симметричные состояния. Рассмотрим для конкретности состояние с максимальными проекциями полного спинного и орбитального моментов $|p^3 {}^2D M_S = 1/2 M_L = 2\rangle$. Отвязывая в нем моменты третьего электрона от термов конфигурации первых двух, получаем:

$$|p^3 {}^2D \frac{1}{2} 2\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{l} -(10)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 11 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} |p^2 {}^3P 01\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\ + (10)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 11 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} |p^2 {}^3P 11\rangle |p_3 -\frac{1}{2} 1\rangle \end{array} \right] - \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{l} (10)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 21 & 2 \\ 11 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} |p^2 {}^1D 01\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle - \\ - (10)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 21 & 2 \\ 20 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} |p^2 {}^1D 02\rangle |p_3 \frac{1}{2} 0\rangle \end{array} \right] \end{array} \right\}.$$

После подстановки сюда значений $3j$ -символов [4]

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 11 & -2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{5}}, & \begin{pmatrix} 21 & 2 \\ 11 & -2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{15}}, & \begin{pmatrix} 21 & 2 \\ 20 & -2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{15}}, \\ \begin{pmatrix} 1\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{6}}, & \begin{pmatrix} 1\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}, & \begin{pmatrix} 0\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \end{aligned}$$

искомая функция приобретает вид:

$$\left| p^3 {}^2D \frac{1}{2} 2 \right\rangle = \left[\begin{aligned} & -\frac{1}{\sqrt{6}} |(p_1 p_2)^3 P 01\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |(p_1 p_2)^3 P 11\rangle |p_3 -\frac{1}{2} 1\rangle + \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} |(p_1 p_2)^1 D 01\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |(p_1 p_2)^1 D 02\rangle |p_3 \frac{1}{2} 0\rangle \end{aligned} \right].$$

Далее, развязывая в ней состояния первых двух электронов, будем иметь:

$$\begin{aligned} \left| p^3 {}^2D \frac{1}{2} 2 \right\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \left[\begin{aligned} & 3 \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 -\frac{1}{2} 0\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\ & + 3 \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 -\frac{1}{2} 1\rangle |p_2 -\frac{1}{2} 0\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\ & + 3 \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 01 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 -\frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\ & + 3 \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 01 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 -\frac{1}{2} 0\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle \end{aligned} \right] - \\ & - \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\begin{aligned} & 3 \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 \frac{1}{2} 0\rangle |p_3 -\frac{1}{2} 1\rangle + \\ & 3 \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 01 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 -\frac{1}{2} 1\rangle \end{aligned} \right] + \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\begin{aligned} & (5)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 -\frac{1}{2} 0\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\ & (5)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 -\frac{1}{2} 1\rangle |p_2 \frac{1}{2} 0\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \end{aligned} \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 01 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \right. \\
& \left. (5)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 01 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 - \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle \right] + \\
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(10)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 11 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 0\rangle + \right. \\
& \left. + (10)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 01 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \end{pmatrix} |p_1 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 0\rangle \right].
\end{aligned}$$

Подставляя опять значения использованных выше и еще двух, приведенных ниже, $3j$ -символов

$$\begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{6}}, \quad \begin{pmatrix} 11 & 2 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{10}},$$

и собирая подобные слагаемые, найдем:

$$\begin{aligned}
\left| p^3 \ ^2 D \frac{1}{2} 2 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 0\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 \frac{1}{2} 0\rangle |p_3 - \frac{1}{2} 1\rangle - \\
&- \frac{1}{\sqrt{6}} |p_1 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 0\rangle + \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) |p_1 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 \frac{1}{2} 0\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\
&+ \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) |p_1 \frac{1}{2} 1\rangle |p_2 - \frac{1}{2} 0\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |p_1 \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 - \frac{1}{2} 1\rangle - \\
&- \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) |p_1 \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 - \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle + \\
&+ \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) |p_1 - \frac{1}{2} 0\rangle |p_2 \frac{1}{2} 1\rangle |p_3 \frac{1}{2} 1\rangle.
\end{aligned}$$

Откуда видим, что коэффициенты при всех запрещенных состояниях действительно превращаются в нули, а оставшиеся слагаемые благополучно собираются, как и должно быть, в один единственный слэтеровский детерминант

$$\left| p^3 \ ^2 D \frac{1}{2} 2 \right\rangle = \left\{ \begin{matrix} + & - & + \\ 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right\}.$$

Точно таким же методом можно получить антисимметричные собственные функции термов конфигурации l^N , если полагать, что

генеалогические коэффициенты конфигурации l^{N-1} уже известны. В этом случае функцию $|l^N \gamma SL\rangle$ можно представить в виде:

$$\begin{aligned} |l^N \gamma SL\rangle &= \sum_{\gamma', S', L'} \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle |l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL\rangle = \\ &= \sum_{\substack{\gamma', S', L' \\ \gamma'', S'', L''}} \left\{ \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle \langle l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L' || l^{N-1} \gamma' S' L' \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times |l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L', l, SL\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (16.9)$$

Далее, в функции $|l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L', l, SL\rangle$ можно произвести изменение связи двух троек моментов посредством преобразования:

$$\begin{aligned} |l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L', l, SL\rangle &= \\ &= \sum_{S''', L'''} \left\{ \langle S'' L'' (ll) S''' L''', SL | (S'' L'' l) S' L', l, SL \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times |l^{N-2} \gamma'' S'' L'', (ll) S''' L''', SL\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (16.10)$$

Подставляем теперь выражение (16.10) в функцию (16.9)

$$\begin{aligned} |l^N \gamma SL\rangle &= \sum_{\gamma', S', L'} \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle |l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL\rangle = \\ &= \sum_{\substack{\gamma', S', L' \\ \gamma'', S'', L'' \\ S''', L'''}} \left\{ \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle \langle l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L' || l^{N-1} \gamma' S' L' \rangle \times \right. \\ &\quad \times \langle S'' L'' (ll) S''' L''', SL | (S'' L'' l) S' L', l, SL \rangle \times \\ &\quad \left. \times |l^{N-2} \gamma'' S'' L'', (ll) S''' L''', SL\rangle \right\} \end{aligned} \quad (16.11)$$

и требуем, чтобы коэффициенты при всех состояниях, симметричных относительно перестановки двух последних (N -го и $(N-1)$ -го) электронов, превратились в нуль. В результате получим следующую систему уравнений для определения генеалогических коэффициентов термов конфигурации l^N через генеалогические коэффициенты термов конфигурации l^{N-1} :

$$\sum_{\gamma', S', L'} \left\{ \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle \langle l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L' || l^{N-1} \gamma' S' L' \rangle \times \right. \\ \left. \times \langle S'' L'' (ll) S''' L''', SL | (S'' L'' l) S' L', l, SL \rangle \right\} = 0 \quad (16.12)$$

(для всех случаев, когда $S''' + L'''$ нечетно и любых $\gamma'' S'' L''$).

Опять, заменяя выражения коэффициентов пересвязки двух троек моментов на $6j$ -символы, этой системе можно придать вид:

$$\sum_{\gamma', S', L'} \left\{ (-1)^{S'+L'} \{[S'], [L']\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S'' & S & S''' \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L'' & L & L''' \\ l & l & L' \end{matrix} \right\} \times \right. \\ \left. \times \left\langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \parallel l^N \gamma SL \right\rangle \left\langle l^{N-2} \gamma'' S'' L'', l, S' L' \parallel l^{N-1} \gamma' S' L' \right\rangle \right\} = 0 \quad (16.13)$$

(для всех случаев, когда $S''' + L'''$ нечетно и любых $\gamma'' S'' L''$).

Системы уравнений (16.4) и (16.13) не определяют ни фаз волновых функций различных термов, ни их схемы в случае наличия повторяющихся термов. В последнем случае они дают возможность вычислить генеалогические коэффициенты в любой произвольной ортогональной схеме.

Генеалогические коэффициенты всех термов конфигураций p^N и d^N с использованием системы уравнений (16.13) были вычислены Дж. Рака в работе [15]. Фазы соответствующих волновых функций выбирались при этом таким образом, чтобы они согласовывались с выбором фаз волновых функций, представленных через слэтеровские детерминанты. Далее они были перепечатаны во многих работах и, в частности, в монографиях [6,16]. В настоящее время генеалогические коэффициенты найдены и для всех конфигураций f^N несколько другим способом, использующим их факторизацию на основе теоретико-групповых соображений. Результаты вычислений для всех состояний конфигураций p^N , d^N и f^N приведены в книге [14].

Вследствие того, что генеалогические коэффициенты взаимно дополняющих конфигураций l^{4l+2-N} и l^N связаны соотношением [15]

$$\left\langle l^{4l+1-N} \gamma' S' L', l, SL \parallel l^{4l+2-N} \gamma SL \right\rangle = (-1)^{S+S'+L+L'-l-\frac{1}{2}} \times \\ \times \left[\frac{(N+1)(2S'+1)(2L'+1)}{(4l+2-N)(2S+1)(2L+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left\langle l^N \gamma SL, l, S' L' \parallel l^{N+1} \gamma S' L' \right\rangle, \quad (16.14)$$

достаточно вычислить коэффициенты только для оболочек l^N ($N \leq 2l+1$), заполненных менее чем наполовину.

Необходимо обратить внимание на то, что матрица коэффициентов $\left\langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \parallel l^N \gamma SL \right\rangle$ не является обычной унитарной матрицей. Это прямоугольная матрица, составляющая только часть унитарной, так как ее столбцы охватывают не все состояния конфигурации $l^{N-1}l$, а только те из них, которые разрешены в конфигурации l^N . Унитарность матрицы приводит к следующему соотношению ортогональности генеалогических коэффициентов:

$$\sum_{\gamma', S', L'} \langle l^N \gamma SL \llbracket l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rangle \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rrbracket l^N \gamma'' SL \rangle = \delta(\gamma, \gamma''),$$

при записи которого мы воспользовались тем, что имеет место соотношение

$$\begin{aligned} \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rrbracket l^N \gamma SL \rangle^{-1} &= \langle l^N \gamma SL \llbracket l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rangle^* = \\ &= \langle l^N \gamma SL \llbracket l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rangle \end{aligned},$$

в силу действительности генеалогических коэффициентов. Таковыми их всегда и выбирают, используя то обстоятельство, что система уравнений (16.13) не определяет фазы получаемых волновых функций.

Следует также иметь в виду, что матричное умножение в обратном порядке не имеет смысла, если сумма ограничивается антисимметричными состояниями. В вычислениях с применением только симметричных операторов можно встречающиеся матрицы $\langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rrbracket l^N \gamma SL \rangle$ формально рассматривать как обычные унитарные матрицы. При этом не нарушаются общие правила матричных расчетов, так как симметричные операторы не соединяют состояний различной симметрии и, поэтому суммы по ранее отброшенным состояниям обращаются в нуль.

Еще раз обратим внимание на то, что записываемые сейчас функции не содержат квантовых чисел проекций угловых моментов M_S и M_L . Это делается потому, что все преобразования с функциями, которые мы производим, являются диагональными относительно M_S и M_L , и, более того, они вообще не зависят от них. В связи с этим, можно, по-видимому, утверждать, что генеалогические коэффициенты не должны зависеть и от значения квантового числа полного момента J , т.е. они одинаковы для состояний всех уровней терма.

Скажем еще несколько слов о физическом смысле генеалогических коэффициентов. Если бы какое-то состояние $|l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \rangle$ оказалось разрешенным, то это означало бы, что терм SL конфигурации l^N имеет определенную генеалогию, т.е. что его можно рассматривать возникшим из родительского терма $\gamma' S' L'$ конфигурации l^{N-1} . Поскольку в общем случае это не так, то внутри оболочки нельзя вводить генеалогию терма. В образовании терма γSL конфигурации l^N принимают участие все термы $\gamma' S' L'$ конфигурации l^{N-1} , содержащей на один электрон меньше. Генеалогический

коэффициент $\langle l^{N-1}\gamma'S'L', l, SL \parallel l^N\gamma SL \rangle$ (точнее его квадрат) выражает долю участия состояния $|l^{N-1}\gamma'S'L', l, SL\rangle$ в образовании состояния $|l^N\gamma SL\rangle$, или иначе, “степень родительства” терма $l^{N-1}\gamma'S'L'$ в образовании терма $l^N\gamma SL$. Поэтому коэффициенты и называют генеалогическими. Если генеалогический коэффициент равен нулю, то это означает, что терм $\gamma'S'L'$ не вносит никакого вклада в образование терма γSL . Такая ситуация, конечно, имеет место всегда, когда при связывании момента S' с s и L' с l нельзя получить S и L соответственно, как это было в нашем примере с термом $p^{21}S$ при образовании терма $p^{32}D$.

16.2. Много оболочечные генеалогические коэффициенты

До сих пор мы рассматривали генеалогические коэффициенты для одной электронной оболочки. В известном смысле волновую функцию $|l^{N-1}\gamma'S'L', l, SL\rangle$ можно понимать как состояние, в котором один l -электрон утратил свою эквивалентность с другими l -электронами. Пользуясь таким представлением можно ввести генеалогические коэффициенты сложных конфигураций, состоящих из нескольких оболочек. Рассмотрим, например, конфигурацию N электронов, состоящую из двух оболочек $l_1^{N_1}l_2^{N_2}$ ($N = N_1 + N_2$). Если допустить, что один электрон утратил свою эквивалентность с другими электронами, то следует иметь в виду, что это может случиться с электроном любой оболочки, т.е. как с l_1 -электроном, так и с l_2 -электроном. Поэтому в образовании разрешенного состояния конфигурации $l_1^{N_1}l_2^{N_2}$ будут участвовать как состояния, полученные добавлением l_1 -электрона к конфигурации $l_1^{N_1-1}l_2^{N_2}$, так и состояния, полученные добавлением l_2 -электрона к конфигурации $l_1^{N_1}l_2^{N_2-1}$. Иначе говоря, разложение вида (16.9) теперь будет содержать два слагаемых:

$$\begin{aligned} & |(l_1^{N_1}\gamma_1 S_1 L_1 l_2^{N_2}\gamma_2 S_2 L_2)\gamma SL\rangle = \\ & = \sum_{\bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1, S'L'} \left\{ \begin{aligned} & \langle (l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1 l_2^{N_2}\gamma_2 S_2 L_2)S'L', l_1, SL \parallel (l_1^{N_1}\gamma_1 S_1 L_1 l_2^{N_2}\gamma_2 S_2 L_2)\gamma SL \rangle \\ & |(l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1 l_2^{N_2}\gamma_2 S_2 L_2)S'L', l_1, SL\rangle \end{aligned} \right\} + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\bar{\gamma}_2 \bar{S}_2 \bar{L}_2, S'' L''} \left\{ \left\langle (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1 l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{S}_2 \bar{L}_2) S'' L'', l_2, SL \right\| (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1 l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL \right\rangle \right\} \left| (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1 l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{S}_2 \bar{L}_2) S'' L'', l_2, SL \right\rangle \quad (16.15)$$

Рассмотрим в качестве примера конфигурацию $d^4 s$, и пусть нас интересует волновая функция ее терма 6D . Поскольку терм 6D данной конфигурации может быть порожден только одним единственным термом 5D конфигурации d^4 , то для искомой функции будем иметь:

$$\begin{aligned} |(d^4 {}^5Ds) {}^6D\rangle = \sum_{\bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1, S' L'} \left\{ \left\langle (d^3 \bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1 s^1 S) S' L', d, {}^6D \right\| (d^4 {}^5Ds) {}^6D \right\rangle \right\} + \\ + \left\langle (d^4 {}^5D) {}^5D, s, {}^6D \right\| (d^4 {}^5Ds) {}^6D \right\rangle |(d^4 {}^5D) {}^5D, s, {}^6D\rangle. \end{aligned} \quad (16.16)$$

Суммирование во втором слагаемом вырождается в один член, так как термы $\bar{S}\bar{L} = {}^5D$ и $S'' L'' = {}^5D$ однозначно определены.

Генеалогические коэффициенты сложных конфигураций могут быть выражены через генеалогические коэффициенты отдельных оболочек и матричные элементы преобразований, изменяющих способы связи угловых моментов. Для нахождения этих соотношений построим волновую функцию (16.15) несколько другим способом, а именно, по правилу векторной связи спиновых и орбитальных моментов отдельных оболочек. Полученную функцию $|(l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL\rangle$ затем антисимметризуем, при этом, оператор антисимметризации A заменим оператором обменной антисимметризации A_{ex} , антисимметризирующим волновую функцию всей конфигурации $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ по межоболочечным перестановкам электронов, поскольку электроны в волновых функциях отдельных оболочек уже антисимметризованы между собой. Действие оператора обменной антисимметризации в явном виде запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} |(l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL\rangle = A_{\text{ex}} |(l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL\rangle = \\ = \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p P |(l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL\rangle. \end{aligned} \quad (16.17)$$

Здесь суммирование производится по всем $N! / N_1! N_2!$ межоболочечным перестановкам электронов P , а p - четность

перестановки¹. Если мы будем полагать, что электроны оболочки $l_1^{N_1}$ имеют номера 1, 2, 3, ..., N_1 , а электроны оболочки $l_2^{N_2}$ - номера N_1+1 , N_1+2 , N_1+3 , ..., N_1+N_2 , то можем считать, что суммирование в операторе A_{ex} распространяется на все $C_N^{N_1} = \frac{N(N-1)\dots(N-N_1-1)}{N_1!} = \frac{N!}{N_1!N_2!}$ перестановки, заменяющие номера электронов 1, 2, 3, ..., N_1 , N_1+1 , ..., N_1+N_2 на $i_1 < i_2 < i_3 < \dots < i_{N_1}$ и $k_1 < k_2 < k_3 < \dots < k_{N_2}$, а четность каждой такой перестановки определяется выражением $p = \sum_{r=1}^{N_1} (i_r - r)$. При суммировании могут представиться два случая: в первом из них на месте последнего i_{N_1} -го электрона первой оболочки окажется N -ый электрон второй оболочки; во втором случае N -ый электрон второй оболочки останется на месте последнего k_{N_2} -го электрона второй оболочки. В соответствие с этими двумя возможностями, сумму (16.17) можно разбить на два слагаемых. Для первого из них

$$\left(C_N^{N_1}\right)^{-\frac{1}{2}} \sum_{P'} (-1)^{p'+N-N_1} P' \left| (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL \right\rangle \quad (16.18)$$

суммирование распространяется на все перестановки P' , заменяющие номера 1, 2, 3, ..., N_1 , N_1+1 , ... N_1+N_2-1 на $i_1 < i_2 < i_3 < \dots < i_{N_1-1}$, $k_1 < k_2 < k_3 < \dots < k_{N_2}$, а четность каждой такой перестановки определяется выражением $p' = \sum_{r=1}^{N_1-1} (i_r - r)$.

В функции $P' \left| (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL \right\rangle$, стоящей под знаком суммы этого выражения, отвяжем N -ый электрон с моментом l_1 от остальных (N_1-1) -го электронов первой оболочки $l_1^{N_1}$. В результате будем иметь:

$$\begin{aligned} & P' \left| (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL \right\rangle = \\ & = \sum_{\bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1} \left[\left| (l_1^{N_1-1} \bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1, l_1(N), S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) SL \right\rangle \times \right. \\ & \quad \left. \times \left\langle (l_1^{N_1-1} \bar{\gamma}_1 \bar{S}_1 \bar{L}_1, l_1, SL) \parallel l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1 \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (16.19)$$

¹Обратим внимание на то, что посредством $\left| (l_1^{N_1} \gamma_1 S_1 L_1, l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2) \gamma SL \right\rangle$ обозначается состояние, полученное по правилу сложения моментов. В обозначении же антисимметризованного состояния мы просто будем опускать запятую, разделяющую связываемые состояния оболочек.

В функции $|(l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, l_1(N)S_1L_1, l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)SL\rangle$ изменим теперь порядок связи моментов так, чтобы группа $l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1$ была связана с группой $l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2$. Тогда получим:

$$\begin{aligned} & |(l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, l_1(N), S_1L_1, l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)SL\rangle = \\ & = \sum_{S'L'} \left\{ \left\langle (\bar{S}_1\bar{L}_1S_2L_2)S'L', l_1, SL \middle| (\bar{S}_1\bar{L}_1l_1)S_1L_1, S_2L_2, SL \right\rangle \right. \\ & \left. \left| (l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, S_1L_1, l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)S'L', l_1(N), SL \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (16.20)$$

Вставим (16.20) в функцию (16.19) и образовавшееся выражение затем подставим в (16.18). Выполняя далее суммирование по перестановкам P' , которое антисимметризует электроны в группах $l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1$ и $l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2$, связанных в функции $|(l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, S_1L_1, l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)S'L', l_1(N), SL\rangle$, и деля сумму по P' на нормировочный множитель $\left[C_{N-1}^{N_1-1} = \frac{(N-1)!}{(N_1-1)!N_2!} \right]^{\frac{1}{2}}$, для (16.18) будем иметь:

$$(-1)^{N_2} \left(\frac{N_1}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{S'L', \bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1} \left\{ \left\langle (l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, l_1, SL \parallel l_1^{N_1}\gamma_1S_1L_1 \right\rangle \right. \\ \left. \left\langle (\bar{S}_1\bar{L}_1S_2L_2)S'L', l_1, SL \middle| (\bar{S}_1\bar{L}_1l_1)S_1L_1, S_2L_2, SL \right\rangle \right. \\ \left. \left| (l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)S'L', l, SL \right\rangle \right\}.$$

Сравнивая его с первым слагаемым разложения (16.15), получаем одно из искоемых соотношений в виде:

$$\begin{aligned} & \left\langle (l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)S'L', l_1, SL \parallel (l_1^{N_1}\gamma_1S_1L_1l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)\gamma SL \right\rangle = \\ & = (-1)^{N_2} \left(\frac{N_1}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle (l_1^{N_1-1}\bar{\gamma}_1\bar{S}_1\bar{L}_1, l_1, SL \parallel l_1^{N_1}\gamma_1S_1L_1 \right\rangle \times \\ & \times \left\langle (\bar{S}_1\bar{L}_1S_2L_2)S'L', l_1, SL \middle| (\bar{S}_1\bar{L}_1l_1)S_1L_1, S_2L_2, SL \right\rangle. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Преобразуя подобным образом вторую сумму, возникшую при разделении (16.17), и сравнивая результат со вторым слагаемым разложения (16.15), находим:

$$\left\langle (l_1^{N_1}\gamma_1S_1L_1l_2^{N_2-1}\bar{\gamma}_2\bar{S}_2\bar{L}_2)S''L'', l_2, SL \parallel (l_1^{N_1}\gamma_1S_1L_1l_2^{N_2}\gamma_2S_2L_2)\gamma SL \right\rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{N_2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{S}_2 \bar{L}_2, l_2, S_2 L_2 \right\| l_2^{N_2} \gamma_2 S_2 L_2 \rangle \times \\
&\times \left\langle (S_1 L_1 \bar{S}_2 \bar{L}_2) S'' L'', l_2, SL \right| S_1 L_1 (\bar{S}_2 \bar{L}_2 l_2) S_2 L_2, SL \rangle.
\end{aligned} \tag{16.22}$$

Фазовый множитель в этом выражении отсутствует, так как фаза в (16.17) определяется только обменом электронов первой оболочки.

Аналогичные формулы могут быть получены и для конфигураций с большим числом оболочек [16].

16.3. Двух частичные генеалогические коэффициенты

Вспомним теперь о том, что генеалогические коэффициенты были вызваны к жизни желанием представить волновую функцию многоэлектронной системы через функции двух подсистем, чтобы затем для вычисления матричных элементов можно было воспользоваться техникой тензорных операторов. Разделение системы на две части, одна из которых является одним электроном, удобно, если вычисляются матричные элементы одно частичных операторов. Чтобы аналогичным образом рассчитывать матричные элементы двух частичных операторов, иногда бывает целесообразно волновую функцию оболочки $|l^N \gamma SL\rangle$ представить в виде линейной комбинации состояний, в которых бы два электрона выделялись в отдельную подсистему, т.е. волновую функцию записать в виде:

$$|l^N \gamma SL\rangle = \sum_{\gamma_1 S_1 L_1, S_2 L_2} \left\langle l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL \right\| l^N \gamma SL \rangle |l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL\rangle, \tag{16.24}$$

вводя в рассмотрение двух частичные одно оболочечные генеалогические коэффициенты $\left\langle l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL \right\| l^N \gamma SL \rangle$.

Прежние, используемые в разделе 16.1, коэффициенты $\left\langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \right\| l^N \gamma SL \rangle$, в этой связи, следует называть одно частичными одно оболочечными генеалогическими коэффициентами. Двух частичные генеалогические коэффициенты легко могут быть выражены через одно частичные. Для этого исходную волновую функцию следует записать в виде (16.9):

$$|l^N \gamma SL\rangle = \sum_{\substack{\gamma' S' L' \\ \gamma_1 S_1 L_1}} \left\{ \left\langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL \right\| l^N \gamma SL \right\rangle \left\langle l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l, S' L' \right\| l^{N-1} \gamma' S' L' \rangle \times \right. \\ \left. \times \left| (l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l) S' L', l, SL \right\rangle \right\},$$

затем в функции $|(l^{N-2}\gamma_1 S_1 L_1, l) S' L', l, SL\rangle$ произвести изменение связи двух троек моментов, согласно (16.10):

$$|(l^{N-2}\gamma_1 S_1 L_1, l) S' L', l, SL\rangle = \sum_{S_2 L_2} \left\{ \langle S_1 L_1(l) S_2 L_2, SL | (S_1 L_1 l) S' L', l, SL \rangle \times \right. \\ \left. \times |l^{N-2}\gamma_1 S_1 L_1, (l) S_2 L_2, SL\rangle \right\},$$

и полученное выражение:

$$|l^N \gamma SL\rangle = \sum_{\substack{\gamma' S' L' \\ \gamma_1 S_1 L_1, S_2 L_2}} \left\{ \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle \langle l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l, S' L' || l^{N-1} \gamma' S' L' \rangle \times \right. \\ \left. \langle S_1 L_1(l) S_2 L_2, SL | (S_1 L_1 l) S' L', l, SL \rangle \times \right. \\ \left. \times |l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL\rangle \right\}$$

сравнить с записью этой же функции (16.24) через двух частичные коэффициенты. В результате найдем:

$$\langle l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL || l^N \gamma SL \rangle = \\ = \sum_{\gamma' S' L'} \left\{ \langle l^{N-1} \gamma' S' L', l, SL || l^N \gamma SL \rangle \langle l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l, S' L' || l^{N-1} \gamma' S' L' \rangle \times \right. \\ \left. \langle S_1 L_1(l) S_2 L_2, SL | (S_1 L_1 l) S' L', l, SL \rangle \right\}. \quad (16.25)$$

Двух частичные генеалогические коэффициенты были вычислены для всех состояний конфигураций p^N , d^N и f^N и приведены в работе [17]. Для оболочек p^N и d^N они также представлены в книге [16].

16.4. Классификация одинаковых термов конфигурации l^N по числу старшинства (seniority number ν)

До сих пор для того, чтобы отличать друг от друга термы с одинаковыми значениями квантовых чисел S и L , которые встречаются в конфигурации l^N ($N \geq 3$), мы использовали дополнительный символ γ . Придадим теперь этому символу смысл дополнительного квантового числа. Можно было бы попробовать в качестве такого числа использовать величины моментов исходного терма S' и L' , но сделать это, по-видимому, невозможно, так как термы конфигурации l^N нельзя, как мы видели, отнести к определенным термам конфигурации l^{N-1} . Оказывается возможным, однако, классифицировать термы конфигурации l^N по их связи с термами того же типа (т.е. с теми же значениями S и L) конфигурации l^{N-2} , содержащей на два электрона меньше. Такая классификация была предложена Д. Рака. Перечислим ее основные положения.

Все одинаковые термы ^{2S+1}L конфигурации l^N можно разделить на два класса. Состояния $|SLM_S M_L\rangle$, относящиеся к термам первого класса, могут быть получены из состояний того же типа конфигурации l^{N-2} , содержащей на два электрона меньше, добавлением к ней двух l -электронов, образующих замкнутую пару с $S = L = 0$ конфигурации l^2 . Термы второго класса не могут быть получены таким путем из определенных SL - термов конфигурации l^{N-2} , и поэтому в данной конфигурации появляются впервые. Часть термов ^{2S+1}L конфигурации l^{N-2} , в свою очередь, может быть получена из определенных термов того же типа конфигурации l^{N-4} добавлением замкнутой пары конфигурации l^2 с $S = L = 0$, и т.д.

Продолжая эти рассуждения, мы дойдем до конфигурации l^v , в которой терм SL встречается впервые, в том смысле, что он не может быть получен из одноименного терма конфигурации l^{v-2} добавлением к нему замкнутой пары l^2 с $S = L = 0$. Задание числа v однозначно определяет всю цепочку термов, порождаемых термом SL конфигурации l^v . Поэтому предоставляется возможность, классифицировать термы конфигурации l^N , приписывая им различные значения числа v , показывающего, в какой конфигурации данный терм появляется впервые. Д. Рака предложил для числа v наименование seniority number. На русский язык его перевели как число старшинства, или родоначалное число.

Согласно сказанному, состояниям $|vSL\rangle$ конфигурации l^N соответствует $\frac{1}{2}(N-v)$ замкнутых пар. Если представить волновую функцию $|l^N vSL\rangle$ с seniority number $v \neq N$ в виде разложения по волновым функциям $|l^{N-2} v_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, l^N vSL\rangle$, то из всех возможных функций $|l^{N-2} v_1 S_1 L_1, l^2 00, l^N vSL\rangle$ в это разложение войдет лишь одна, соответствующая значению $v_1 = v$. Именно в этом смысле терм vSL конфигурации l^N с числом старшинства $v \neq N$ порождается термом vSL конфигурации l^{N-2} . Согласно этой терминологии, числа v классифицируют термы по их старшинству. Значение v указывается спереди снизу у символа терма $^{2S+1}_v L$.

Рассмотрим в качестве примера конфигурации d -электронов. При $N = 1$, т.е. у конфигурации d^1 , имеется только один терм 2D , поэтому ему следует присвоить значение seniority number $v = 1$, и в дальнейшем

обозначать его как 2_1D . Этим термом порождается цепочка термов в конфигурациях d^3 и d^5 . У конфигурации с $N = 2$ появляются термы ${}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F, {}^1G$. Терм 1S может быть получен добавлением замкнутой пары к конфигурации d^0 , поэтому ему приписывается значение seniority number $\nu = 0$. Все остальные термы у конфигурации d^2 появляются впервые и, следовательно, им необходимо присвоить значение $\nu = 2$ и обозначать их как ${}^3_2P, {}^1_2D, {}^3_2F, {}^1_2G$. У конфигурации d^3 имеются термы ${}^2_2P, {}^2_2D, {}^2_2F, {}^2_2G, {}^2_2H, {}^4_3P, {}^4_3F$. Одному из двух термов 2D , по-видимому, следует присвоить значение $\nu = 1$, так как его можно рассматривать как терм, порожденный термом 2_1D конфигурации d^1 . Второй терм 2D появляется у этой конфигурации впервые и поэтому ему соответствует значение seniority number, равное 3. Это же значение $\nu = 3$ приписывается и всем остальным термам данной конфигурации. Таким образом, полное обозначение термов конфигурации d^3 будет таково: ${}^2_3P, {}^2_1D, {}^2_3D, {}^2_3F, {}^2_3G, {}^2_3H; {}^4_3P, {}^4_3F$. Аналогичным образом можно проклассифицировать термы конфигураций d^4 и d^5 . Ниже приводятся их полные обозначения:

$$\begin{aligned}
 & {}^1_0S \\
 d^4 : & \quad {}^1_2D, \quad {}^1_2G; \quad {}^3_2P, \quad {}^3_2F, \\
 & \quad {}^1_4S, {}^1_4D, {}^1_4F, {}^1_4G, {}^1_4I; \quad {}^3_4P, {}^3_4D, {}^3_4F, {}^3_4G, {}^3_4H; \quad {}^5_4D \\
 & \quad {}^2_1D; \\
 d^5 : & \quad {}^2_3P, {}^2_3D, {}^2_3F, {}^2_3G, {}^2_3H; \quad {}^4_3P, \quad {}^4_3F \\
 & \quad {}^2_5S, \quad {}^2_5D, {}^2_5F, {}^2_5G, \quad {}^2_5I; \quad {}^4_5D, \quad {}^4_5G; \quad {}^6_5S.
 \end{aligned}$$

Достаточно рассматривать только случаи оболочек, заполненных до половины, т.е. такие, когда число электронов $N \leq 2l + 1$, так как во второй половине оболочки новых термов уже не появляется, наоборот, они начинают исчезать. Обычно для термов оболочек l^{4l+2-N} , заполненных более чем наполовину, употребляют те же значения чисел старшинства, что и для термов оболочек, заполненных менее чем наполовину. Однако, если для двух частичного генеалогического коэффициента, соответствующего присоединению нулевой пары, использовать полученное Д. Рака аналитическое выражение:

$$\langle l^{N-2} \nu S_1 L_1, l^2 ({}^1S), SL \parallel l^N \nu SL \rangle = \delta(\nu_1 S_1 L_1, \nu SL) \sqrt{\frac{Q(N, \nu)}{\frac{1}{2} N(N-1)(2l+1)}}, \quad (16.26)$$

где $Q(N, \nu) = \frac{1}{4}(N - \nu)(4l + 4 - N - \nu)$, то из него можно увидеть, что генеалогический коэффициент равен нулю, не только, когда $N = \nu$, но также и при значении $N = 4l + 4 - \nu$. Поэтому для характеристики термов почти заполненных оболочек можно ввести новое число $\bar{\nu} = 4l + 4 - \nu$ и придать ему смысл числа электронов в конфигурации, у которой данный терм уже исчезает. Таким образом, значения ν и $\bar{\nu}$ ограничивают интервал числа электронов в оболочке, в котором существует терм, с данным числом ν . Использование числа $\bar{\nu}$ упростило бы некоторые фазовые соотношения в математическом аппарате тензорных операторов, однако по традиции, как для частично, так и для почти заполненных оболочек, используется одно и то же значение числа старшинства ν .

В соответствии с этой классификацией, для генеалогических коэффициентов принято использовать обозначение $\langle l^{N-1} \nu' S' L', l, SL \parallel l^N \nu SL \rangle$. Введение тройки чисел νSL достаточно для однозначного определения термов конфигураций d^N . В случае же f -электронов дело обстоит сложнее, так как у конфигураций f^N могут встретиться по несколько термов с одним и тем же набором чисел νSL . Например, конфигурация f^7 содержит десять термов 2F , три из которых имеют родоначалное число $\nu = 7$, и пять термов – родоначалное число $\nu = 5$. Для того, чтобы такие термы друг от друга отличать, необходимо опять вводить дополнительные квантовые числа. Это было сделано в одной из статей Д. Рака [18], где в качестве дополнительных чисел было предложено использовать обозначения неприводимых представлений непрерывных групп R_7 и G_2 .

Тот факт, что вновь появляющийся терм у конфигурации l^N и терм, существовавший ранее у конфигурации, содержащей на четыре электрона меньше, не могут быть получены из терма конфигурации l^{N-2} путем добавления замкнутой пары $l^2 {}^1S$, налагает и количественные ограничения на вид волновых функций таких термов. Действительно, запишем волновую функцию термов с $\nu \neq N - 2 = \nu_1$ в виде разложения (16.24) через двух частичные генеалогические коэффициенты:

$$|l^N v SL\rangle = \sum_{v_1 S_1 L_1, S_2 L_2} \langle l^{N-2} v_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL || l^N v SL \rangle |l^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, SL\rangle. \quad (16.27)$$

Так как такие термы не порождаются в вышеуказанном смысле термами $v_1 SL$, то генеалогические коэффициенты $\langle l^{N-2} v_1 SL, l^2 S, SL || l^N v SL \rangle$ должны быть равны нулю для всех $v \neq N-2 = v_1$. Пользуясь далее выражением двух частичных генеалогических коэффициентов через одно частичные (16.25), получаем для нахождения одно частичных генеалогических коэффициентов рассматриваемых термов следующую систему уравнений:

$$\sum_{v' S' L'} \left\{ \langle l^{N-1} v' S' L', l, SL || l^N v SL \rangle \langle l^{N-2} v_1 SL, l, S' L' || l^{N-1} v' S' L' \rangle \times \right. \\ \left. \langle SL(l) 00, SL | (SL l) S' L', l, SL \rangle \right\} = 0. \quad (16.28)$$

Эти уравнения вместе с системой уравнений (16.12), определяют генеалогические коэффициенты искоемых термов в схеме seniority number. Они ограничивают произвол в определении волновых функций одинаковых термов, обусловленный фактом существования нескольких термов с данными значениями S и L .

В заключение следует отметить, что родоначалное число не является квантовым числом в обычном смысле этого слова, поскольку оно не связано с собственными значениями оператора какой-либо физической величины. Дж. Рака было показано, что оно является хорошим теоретико-групповым квантовым числом и характеризует неприводимые представления группы вращений в $(2l+1)$ -мерном пространстве.

17. Матричные элементы симметричных операторов

Зная, как конструируются волновые функции многоэлектронных атомов, мы можем теперь вычислять на них матричные элементы различных взаимодействий. Чаще всего нас будут интересовать матричные элементы операторов двух типов:

$$F = \sum_{i=1}^N f_i \quad (17.1)$$

и

$$G = \sum_{j>i=1}^N g_{ij} . \quad (17.2)$$

Первый из них представляет собой сумму одноэлектронных операторов и, как известно, называется одно частичным оператором. Второй оператор является суммой операторов, действующих сразу на два электрона, поэтому он называется двух частичным оператором. В силу тождественности электронов оператор симметричен по отношению к их перестановке: $g_{ij} = g_{ji}$. Операторами первого типа являются, например, операторы спин-орбитального взаимодействия, взаимодействия электронов с магнитным моментом ядра, взаимодействия атома с кристаллическим полем, оператор дипольного момента атома. Примерами двух частичных операторов являются оператор электростатического взаимодействия электронов, оператор их спин-спинового взаимодействия.

Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных взаимодействий, полезно установить ряд общих соотношений для матричных элементов операторов типов F и G , связывающих антисимметричные состояния атома. Вследствие неразличимости электронов, матричные элементы $\langle A|f_i|B\rangle$ и $\langle A|g_{ij}|B\rangle$, где A и B означают наборы всех квантовых чисел, характеризующих состояния, не зависят от индексов электронов i и i, j . Поэтому

$$\langle A|F|B\rangle = \left\langle A \left| \sum_{i=1}^N f_i \right| B \right\rangle = N \langle A|f_i|B\rangle = N \langle A|f_N|B\rangle \quad (17.3)$$

и

$$\begin{aligned}
\langle A|G|B\rangle &= \left\langle A \left| \sum_{j>i=1}^N g_{ij} \right| B \right\rangle = \\
&= \frac{N(N-1)}{2} \langle A|g_{ij}|B\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle A|g_{N-1N}|B\rangle.
\end{aligned}
\tag{17.4}$$

Оператор f_N действует только на координаты электрона с номером N . Следовательно, для вычисления матричного элемента (17.3) необходимо отделить переменные N -го электрона от переменных всех остальных электронов. Точно также в матричном элементе (17.4) следует выделить переменные электронов с номерами N и $N-1$. Именно такой процедурой сведения матричных элементов многоэлектронных операторов F и G к матричным элементам одно электронных f_N и двух электронных g_{N-1N} операторов соответственно приходится часто пользоваться при рассмотрении многоэлектронных конфигураций.

17.1. Матричные элементы одно частичных операторов для конфигураций эквивалентных электронов

Если волновые функции конфигураций эквивалентных электронов представлять в виде¹:

$$|l^N \gamma SL\rangle = \sum_{\theta} \langle \bar{\theta} || \theta \rangle |l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}, l, SL\rangle,$$

то для матричного элемента одно частичного оператора F с использованием (17.3) можно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned}
&\langle l^N \gamma S L M_S M_L | F | l^N \gamma' S' L' M'_S M'_L \rangle = \\
&= N \sum_{\theta} \langle \theta || \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} || \theta \rangle \langle \bar{S} \bar{L} l_N, S L M_S M_L | f_N | \bar{S} \bar{L} l_N, S' L' M'_S M'_L \rangle.
\end{aligned}
\tag{17.5}$$

Для вычисления элемента $\langle \bar{S} \bar{L} l_N, S L M_S M_L | f_N | \bar{S} \bar{L} l_N, S' L' M'_S M'_L \rangle$ необходимо сделать некоторые предположения о конкретной тензорной структуре оператора F .

Если продолжить вычисления для достаточно общего в $SLM_S M_L$ -схеме двойного единичного тензорного оператора $V_{q_1 q_2}^{(1k)}$ и перейти к приведенному элементу, то будем иметь:

¹ В дальнейшем, в целях упрощения записи генеалогических коэффициентов, мы будем использовать в них сокращенные обозначения многоэлектронных состояний. В частности, вместо $l^N \gamma SL$ будем писать просто θ , вместо $l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}$ - $\bar{\theta}$, вместо $l^{N-2} \bar{\bar{\gamma}} \bar{\bar{S}} \bar{\bar{L}}$ - $\bar{\bar{\theta}}$, а обозначения одноэлектронных и двухэлектронных состояний будем опускать.

$$\begin{aligned}
& \langle l^N \gamma SL \| V^{(1k)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle = \\
& = N \sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle \langle \bar{S} L_N, SL \| v^{(1k)}(N) \| \bar{S} L_N, S' L' \rangle.
\end{aligned} \tag{17.6}$$

Рассматривая далее N -ый электрон в качестве второй подсистемы, и вычисляя элемент $\langle \bar{S} L_N, SL \| v^{(1k)}(N) \| \bar{S} L_N, S' L' \rangle$ по формулам (13.27) и (13.46), получаем:

$$\begin{aligned}
& \langle l^N \gamma SL \| V^{(1k)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle = \\
& = N \sum_{\bar{\theta}} \left[\langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle (-1)^{\bar{S} + \bar{L} + \frac{1}{2} + l + S + L + 1 + k} \times \right. \\
& \quad \left. \times \left\{ \left(\frac{3}{2} \right) [S][L][S'][L'] \right\}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} S & 1 & S' \\ \frac{1}{2} & \bar{S} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{L} & l \end{Bmatrix} \right].
\end{aligned} \tag{17.7}$$

Для вычисления приведенного элемента чисто орбитальных единичных операторов $U^{(k)}$, в двойном операторе $V^{(1k)}$ предыдущего выражения вместо спинного ранга 1 следует подставить 0. Тогда оператор $V^{(1k)}$ превратится в оператор $U^{(k)}$ (точнее, оператор $V_{0q}^{(0k)}$ представится в виде произведения $S_0^{(0)} U_q^{(k)}$) и из (17.7) будем иметь:

$$\begin{aligned}
& [S]^{\frac{1}{2}} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle = \\
& = \delta(S, S') N \sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle (-1)^{\bar{L} + l + L + k} \{ [S][L][L'] \}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{L} & l \end{Bmatrix},
\end{aligned}$$

где мы учли, что

$$\begin{aligned}
& \langle s \| s^{(1)} \| s \rangle = [s]^{\frac{1}{2}} = (2)^{\frac{1}{2}}, \quad \langle S \| S^{(1)} \| S \rangle = [S]^{\frac{1}{2}}, \\
& \begin{Bmatrix} S & 0 & S' \\ s & \bar{S} & s \end{Bmatrix} = \delta(S, S') (-1)^{S + \bar{S} + \frac{1}{2}} \{ [s][S] \}^{-\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

Для приведенного элемента орбитального единичного оператора, таким образом, получаем (при $k \neq 0$):

$$\begin{aligned}
& \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle = \\
& = \delta(S, S') N \sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle (-1)^{\bar{L} + l + L + k} \{ [L][L'] \}^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{L} & l \end{Bmatrix}.
\end{aligned} \tag{17.8}$$

Матричные элементы, определяемые выражениями (17.7) и (17.8), для многих представляющих интерес конфигураций уже вычислены, и

результаты представлены в виде таблиц. Значения приведенных элементов операторов $U^{(2)}$, $V^{(11)}$, $V^{(12)}$ приведены в работе Дж. Рака [15] для p - и d -оболочек. Они также перепечатаны в книге Собельмана [6]. Таблицы приведенных элементов операторов $U^{(k)}$, $V^{(1k)}$ для p^2 , p^3 , d^2 , d^3 , d^4 , d^5 , f^2 , f^3 и f^4 конфигураций вычислены в работе литовских физиков [20]. Наиболее полными по охвату конфигураций являются таблицы, приведенные в книге [14], где представлены матричные элементы операторов $U^{(2)}$, $U^{(3)}$, $U^{(4)}$, $U^{(5)}$, $U^{(6)}$ и $V^{(11)}$ для p^N , d^N и f^N конфигураций.

Во всех упомянутых таблицах даются значения приведенных матричных элементов операторов $U^{(k)}$ и $V^{(1k)}$ для конфигураций l^N с числом электронов $N \leq 2l+1$. Это связано с тем, что формулы (17.7), (17.8) и (16.14) позволяют установить соответствие между приведенными матричными элементами операторов $U^{(k)}$ и $V^{(1k)}$ конфигураций l^N и l^{4l+2-N} , дополняющих друг друга до заполненной оболочки. Для приведенного матричного элемента симметричного эрмитового оператора $V^{(k_1 k_2)}$, с $(k_1 + k_2) \geq 1$, имеет место соотношение $(N < 2l+1)$ [15]

$$\langle l^N \gamma SL \| V^{(k_1 k_2)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle = -(-1)^{k_1 + k_2} \langle l^{4l+2-N} \gamma SL \| V^{(k_1 k_2)} \| l^{4l+2-N} \gamma' S' L' \rangle. \quad (17.9a)$$

Следовательно, при переходе от конфигурации l^N к конфигурации l^{4l+2-N} приведенные матричные элементы операторов $U^{(1)}$, $V^{(12)}$, ... остаются теми же самыми, а элементы операторов $U^{(2)}$, $V^{(11)}$, ... меняют знак. Для скалярных операторов $T^{(00)}$

$$\langle l^{4l+2-N} \gamma SL \| T^{(00)} \| l^{4l+2-N} \gamma' S' L' \rangle = \frac{4l+2-N}{N} \langle l^N \gamma SL \| T^{(00)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle. \quad (17.9b)$$

Изложенный метод вычисления матричных элементов может быть распространен и на более сложные типы одно частичных операторов.

Рассмотрим, например, оператор

$$W_Q^{(K)} = W_Q^{((1k)K)} = \sum_{i=1}^N V_Q^{(1k)K}(i),$$

представляющий из себя двойной тензорный оператор, приведенный на пространстве полного момента \mathbf{J} . Его матричный элемент в $\gamma SLJM_J$ -схеме имеет вид:

$$\langle l^N \gamma SLJ \| W^{(K)} \| l^N \gamma' S' L' J' \rangle =$$

$$= [J, K, J']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L & L' & k \\ J & J' & K \end{matrix} \right\} \left\langle l^N \gamma SL \| V^{(1k)} \| l^N \gamma' S' L' \right\rangle. \quad (17.10)$$

В частности, для оператора $W_0^{((11)0)}$ будем иметь:

$$\begin{aligned} & \left\langle l^N \gamma SLJ \| W^{((11)0)} \| l^N \gamma' S' L' J' \right\rangle = \\ & = \{[J][J']\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L & L' & 1 \\ J & J' & 0 \end{matrix} \right\} \left\langle l^N \gamma SL \| V^{(11)} \| l^N \gamma' S' L' \right\rangle = \\ & = \delta(J, J') [J]^{\frac{1}{2}} (3)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{S'+1+L+J} \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{matrix} \right\} \left\langle l^N \gamma SL \| V^{(11)} \| l^N \gamma' S' L' \right\rangle. \end{aligned} \quad (17.11)$$

Пользуясь этим выражением, можно вычислить матричные элементы спин-орбитального взаимодействия, если гамильтониан (2.8) представить в виде двойного приведенного тензорного оператора:

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \sum_i \xi(r_i) (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i) = \sum_i \xi(r_i) (s^{(1)} \cdot l^{(1)})(i) = \\ &= \sum_i \xi(r_i) (-1)^1 [1]^{\frac{1}{2}} \{s^{(1)} l^{(1)}\}_0^{(0)}(i) = \\ &= - \sum_i \xi(r_i) (3)^{\frac{1}{2}} [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \{s^{(1)} u^{(1)}\}_0^{(0)}(i) = \\ &= -(3[l])^{\frac{1}{2}} [l(l+1)]^{\frac{1}{2}} W_0^{((11)0)} \xi(r). \end{aligned} \quad (17.12)$$

В результате получаем

$$\begin{aligned} & \left\langle l^N \gamma SLJ \| H_{SO} \| l^N \gamma' S' L' J' \right\rangle = \\ &= \delta(J, J') \zeta_{nl} \{[J][l]l(l+1)\}^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times (-1)^{S'+L+J} \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{matrix} \right\} \left\langle l^N \gamma SL \| V^{(11)} \| l^N \gamma' S' L' \right\rangle, \end{aligned} \quad (17.13)$$

где ζ_{nf} - одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, определенный равенством (10.13).

Значительный практический интерес представляет вычисление матричных элементов чисто орбитальных операторов $U_q^{(k)}$, в представлении полного момента количества движения. Необходимость в них возникает, например, при анализе эффектов кристаллического

поля для ионов редкоземельных элементов. Для их вычисления мы можем воспользоваться общим выражением матричного элемента оператора, действующего на вторую часть системы (13.27), если в качестве таковой рассматривать орбитальный момент общей системы полного углового момента. Требуемые элементы получаем в виде соотношения (15.24), которое ранее уже было приведено в разделе 15

$$\begin{aligned} & \langle l^N \gamma SLJ \| U^{(k)} \| l^N \gamma' SL' J' \rangle = \\ & = \delta(S, S') (-1)^{S+L'+J+k} [J, J']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{matrix} \right\} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma' SL' \rangle. \end{aligned}$$

17.2. Матричные элементы двух частичных операторов для конфигураций эквивалентных электронов

Ясно, что для того чтобы распространить изложенные выше методы на вычисление матричных элементов двух частичных операторов типа $G = \sum_{j>i=1}^N g_{ij}$, необходимо в многоэлектронном состоянии, наряду с функцией N -го электрона, выделить в качестве множителя функцию $(N-1)$ -го электрона. Иначе говоря, необходимо функции всей многоэлектронной системы представить в виде (16.24):

$$|l^N \gamma SLM_S M_L\rangle = \sum_{\bar{\theta}, S_2 L_2} \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle |l^{N-2} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}, l^2 S_2 L_2, SLM_S M_L\rangle.$$

При вычислении на них матричных элементов двух частичных операторов будем иметь:

$$\begin{aligned} & \langle l^N \gamma SLM_S M_L | G | l^N \gamma' S' L' M'_S M'_L \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \times \\ & \times \sum_{\bar{\theta}, S_2 L_2, S'_2 L'_2} \left[\langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta' \rangle \times \right. \\ & \left. \times \langle \bar{S} \bar{L}, l^2 S_2 L_2, SLM_S M_L | g_{N-1N} | \bar{S} \bar{L}, l^2 S'_2 L'_2, S' L' M'_S M'_L \rangle \right]. \end{aligned} \quad (17.14)$$

Дальнейшего упрощения этого выражения можно достичь, если предположить, что оператор G является скалярным оператором. Расписывая тогда подробно матричный элемент оператора g_{N-1N} , получаем:

$$\langle \bar{S} \bar{L}, l^2 S_2 L_2, SLM_S M_L | g_{N-1N} | \bar{S} \bar{L}, l^2 S'_2 L'_2, S' L' M'_S M'_L \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\bar{M}_S, M_{S_2}, \bar{M}_L, M_{L_2}} \left[\begin{aligned} &\left\langle \bar{S} \bar{M}_S S_2 M_{S_2} \left| S M_S \right\rangle \left\langle \bar{L} \bar{M}_L L_2 M_{L_2} \left| L M_L \right\rangle \right. \\ &\left. \left\langle l^2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} \left| g_{N-1N} \left| l^2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} \right\rangle \right. \right. \right. \\ &\left. \left\langle \bar{S} \bar{M}_S S_2 M_{S_2} \left| S M_S \right\rangle \left\langle \bar{L} \bar{M}_L L_2 M_{L_2} \left| L M_L \right\rangle \right. \right. \end{aligned} \right] = \quad (17.15) \\
&= \left\langle l^2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} \left| g_{N-1N} \left| l^2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} \right\rangle \right\rangle,
\end{aligned}$$

так как матричный элемент $\left\langle l^2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} \left| g_{N-1N} \left| l^2 S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} \right\rangle \right\rangle$ не зависит от магнитных квантовых чисел, и вынесение его из под знака суммы превращает ее в соотношения ортогональности коэффициентов Клебша-Гордона. Сам же матричный элемент правой части выражения (17.15) может быть далее вычислен до конца методами, проиллюстрированными в разделе 14 при рассмотрении двух электронных конфигураций.

Для того, чтобы воспользоваться изложенным способом вычисления матричных элементов двух частичных операторов, необходимо иметь таблицы двух частичных генеалогических коэффициентов. Однако эти же элементы можно вычислить и другим способом, в котором достаточно знания только одно частичных генеалогических коэффициентов. Этот способ заключается в следующем. Среди $N(N-1)/2$ членов суммы $G = \sum_{j>i=1}^N g_{ij}$, имеется $(N-1)(N-2)/2$ таких, которые не содержат переменных N -го электрона. В связи с этим, матричный элемент $\langle A|G|B \rangle$ можно представить в виде:

$$\langle A|G|B \rangle = \left\langle A \left| \sum_{j>i=1}^N g_{ij} \right| B \right\rangle = \frac{N}{(N-2)} \left\langle A \left| \sum_{j(\neq N)>i=1}^{N-1} g_{ij} \right| B \right\rangle, \quad (17.16)$$

и тогда его можно вычислить так:

$$\begin{aligned}
&\left\langle l^N \gamma S L M_S M_L \left| G \left| l^N \gamma' S' L' M'_S M'_L \right\rangle \right\rangle = \\
&= \frac{N}{(N-2)} \sum_{\theta, \theta'} \left[\begin{aligned} &\left\langle l^N \gamma S L \left[\left[l, l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}, S L \right] \left[l, l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S}' \bar{L}', S' L' \right] \right] l^N \gamma' S' L' \right\rangle \right. \\ &\left. \left\langle l, \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}, S L M_S M_L \left| \sum_{j(\neq N)>i=1}^{N-1} g_{ij} \left| l, \bar{\gamma}' \bar{S}' \bar{L}', S L M'_S M'_L \right\rangle \right. \right. \end{aligned} \right] \quad (17.17)
\end{aligned}$$

Здесь величины $\left\langle l, l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S}' \bar{L}', S L \right] l^N \gamma' S' L' \rangle$ являются $(N-1)$ -частичными генеалогическими коэффициентами, которые, как нетрудно убедиться,

связаны с одно частичными генеалогическими коэффициентами (16.19) фазовым соотношением вида:

$$\begin{aligned} & \langle l, l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S}' \bar{L}', S' L' \| l^N \gamma' S' L' \rangle = \\ & = (-1)^{\bar{S}' + \bar{L}' + l + \frac{1}{2} - S' - L'} \langle l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S}' \bar{L}' l, S' L' \| l^N \gamma' S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (17.18)$$

Дальнейшее упрощение выражения (17.17) может быть достигнуто опять для скалярного оператора G . Получаем в этом случае:

$$\begin{aligned} & \langle l^N \gamma S L M_S M_L | G | l^N \gamma' S L M_S M_L \rangle = \frac{N}{(N-2)} \times \\ & \times \sum_{\bar{\gamma}, \bar{\gamma}', \bar{S} \bar{L} M_S \bar{M}_L} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle \langle l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} \bar{M}_S \bar{M}_L | G | l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S} \bar{L} \bar{M}_S \bar{M}_L \rangle, \end{aligned} \quad (17.19)$$

где присутствуют уже обычные, определенные ранее, одно частичные генеалогические коэффициенты, так как появляющиеся при переходе к ним фазовые множители превращаются в единицу. Таким образом, матричные элементы скалярного оператора G конфигурации N электронов оказываются очень просто связанными с матричными элементами конфигурации, содержащей на один электрон меньше. Достаточно опять знать матричные элементы конфигурации из двух электронов, чтобы вычислить матричные элементы для любой конфигурации. Такой способ вычисления матричных элементов называется вычислением по цепочке. Разумеется, нахождение матричных элементов по цепочке для конфигураций с большим числом электронов влечет за собой проведение длинного ряда вычислений. Этот недостаток компенсируется тем обстоятельством, что при таком способе вычислений достаточно знать лишь одно частичные генеалогические коэффициенты, что навсегда избавляет нас от необходимости использовать двух частичные генеалогические коэффициенты.

Для вычисления матричных элементов двух частичных скалярных операторов существует еще один способ, заключающийся в том, что сам оператор G представляется в виде суммы скалярных произведений одно частичных операторов и, таким образом, задача сводится к вычислению матричных элементов одно частичных операторов. Мы не будем останавливаться на описании этого метода в общем виде, а продемонстрируем его на вычислении матричных элементов электростатического взаимодействия электронов.

17.3. Вычисление матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов

Оператор кулоновского взаимодействия электронов (14.3)

$$H_{\text{EL}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j>i=1}^N \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j))$$

можно представить в виде:

$$H_{\text{EL}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left[\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N C^{(k)}(i) \cdot \sum_{j=1}^N C^{(k)}(j) \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(i)) \right].$$

Или, переходя к единичным тензорным операторам, и вводя радиальные интегралы $F^k(nl, nl)$ (9.22), в случае одной оболочки эквивалентных nl -электронов¹ для него будем иметь:

$$H_{\text{EL}} \Rightarrow e^2 \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{2l} \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2}{\langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2} \left[(U^{(k)} \cdot U^{(k)}) - U^{(kk)} \right] F^k(nl, nl), \quad (17.20)$$

где значок \Rightarrow обозначает, что равенство имеет место в смысле матричных элементов. Деление на величину $\langle l \| u^{(k)} \| l \rangle$ введено с тем, чтобы получаемые далее выражения были пригодны и для значения $k = 0$. Если этого не делать, то случай $k = 0$ необходимо будет оговаривать особо. Операторы $U^{(k)}$ представляют собой многоэлектронные единичные тензорные операторы, определенные в (13.41), а оператор $U^{(kk)}$ имеет вид:

$$U^{(kk)} = \sum_{i=0}^N (u^{(k)}(i) \cdot u^{(k)}(i)). \quad (17.21)$$

Вычисления показывают, что матричные элементы оператора (17.20) окончательно можно записать так:

$$\langle l^N \gamma SL | H_{\text{EL}} | l^N \gamma' S' L' \rangle = \delta(SL, S' L') \sum_{k=0}^{2l} f_k(l^N \gamma SL, l^N \gamma' S' L) F^k(nl, nl), \quad (17.22)$$

где коэффициенты, не зависящие от основного квантового числа, имеют следующее выражение:

¹ Будем полагать, что число электронов в оболочке $N \leq 2l+1$, т.е. оболочка будет считаться частично или наполовину заполненной.

$$\begin{aligned}
f_k(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL) = \\
= \frac{1}{2} \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2}{\langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2} \langle l^N \gamma SL \left[(U^{(k)} \cdot U^{(k)}) - U^{(kk)} \right] l^N \gamma' SL \rangle.
\end{aligned} \quad (17.23)$$

Вследствие того, что матричные элементы оператора H_{EL} не зависят от магнитных квантовых чисел, далее в их обозначениях эти числа будем опускать. При вычислении матричного элемента от первого слагаемого оператора в выражении (17.23) на спиновых функциях мы получим единицу, а для матричного элемента на орбитальных функциях с использованием теоремы Вигнера-Эккарта в орбитальном пространстве и соотношения (13.24) будем иметь:

$$\begin{aligned}
& \langle l^N \gamma S L M_S M_L | (U^{(k)} \cdot U^{(k)}) | l^N \gamma' S L M_S M_L \rangle = \\
& (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & 0 & L \\ -M_L & 0 & M_L \end{pmatrix} \langle l^N \gamma SL | (U^{(k)} \cdot U^{(k)}) | l^N \gamma' SL \rangle = (-1)^k [k]^{\frac{1}{2}} [L]^{-\frac{1}{2}} (-1)^{L+L} \times \\
& \times \sum_{\gamma'' L''} \begin{Bmatrix} k & 0 & k \\ L & L'' & L \end{Bmatrix} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma'' SL'' \rangle \langle l^N \gamma'' SL'' \| U^{(k)} \| l^N \gamma SL \rangle = \\
& = (-1)^L [L]^{-1} \sum_{\gamma'' L''} (-1)^{L''} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma'' SL'' \rangle \langle l^N \gamma'' SL'' \| U^{(k)} \| l^N \gamma SL \rangle,
\end{aligned}$$

где в последнем шаге мы воспользовались выражением 6j-символа

$$\begin{Bmatrix} k & 0 & k \\ L & L'' & L \end{Bmatrix} = (-1)^{k+L''+L} [k, L]^{-\frac{1}{2}}. \quad (17.24)$$

Для матричного элемента от второго слагаемого оператора в выражении (17.23) получаем:

$$\begin{aligned}
& \langle l^N \gamma S L M_S M_L | U_{00}^{((kk)00)} | l^N \gamma' S L M_S M_L \rangle = [S, L]^{-\frac{1}{2}} \langle l^N \gamma SL \| U^{((kk)00)} \| l^N \gamma' SL \rangle = \\
& = \delta(\gamma, \gamma') N (-1)^{\frac{1}{2}+L+S+L} \left[\frac{1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \langle l \| (u^{(k)} \cdot u^{(k)}) \| l \rangle \times \\
& \times \sum_{\bar{\gamma}, \bar{\gamma}', \bar{S} \bar{L}} \left[\langle l^N \gamma SL \| l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}, l, SL \rangle \langle l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S} \bar{L}, l, SL \| l^N \gamma' SL \rangle \right] = \\
& = \delta(\gamma, \gamma') N [L]^{-1} \langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2.
\end{aligned}$$

Объединяя теперь матричные элементы обоих слагаемых оператора в выражении (17.23), для коэффициента $f_k(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL)$ будем иметь:

$$f_k(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL) = \frac{1}{2} \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2}{\langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2} \times \left\{ (-1)^L [L]^{-1} \sum_{\gamma' L''} \left[\begin{array}{c} (-1)^{L''} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma'' SL'' \rangle \\ \langle l^N \gamma'' SL'' \| U^{(k)} \| l^N \gamma SL \rangle \end{array} \right] - \right. \\ \left. - \delta(\gamma, \gamma') N [L]^{-1} \langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2 \right\}. \quad (17.25)$$

Полученное выражение справедливо в том случае, когда $k \neq 0$. Для случая же $k = 0$ найдем:

$$f_0(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL) = \frac{1}{2} \delta(\gamma, \gamma') \{ N^2 [L]^{-1} [L] - N \} = \delta(\gamma, \gamma') \frac{N(N-1)}{2}, \quad (17.26)$$

поскольку приведенные матричные элементы операторов нулевого ранга имеют значения:

$$\begin{aligned} \langle l \| C^{(0)} \| l \rangle &= [L]^{\frac{1}{2}}, \quad \langle l \| u^{(0)} \| l \rangle = [L]^{\frac{1}{2}}, \\ \langle l^N \gamma SL \| U^{(0)} \| l^N \gamma' SL' \rangle &= \delta(\gamma, \gamma') \delta(L, L') N [L]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (17.27)$$

Приведенные матричные элементы операторов $U^{(k)}$ и $U^{((kk)00)}$ для конфигураций l^{4l+2-N} , дополняющих рассмотренные конфигурации l^N до заполненных оболочек, связаны между собой соотношениями (17.9а) и (17.9б). На основании этого нетрудно придти к заключению, что, с точностью до постоянного для всех термов сдвига, структура термов конфигураций l^N и l^{4l+2-N} одинакова. Однако следует специально подчеркнуть, что сказанное не означает равенства коэффициентов $f_k(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL)$ и $f_k(l^{4l+2-N} \gamma SL, l^{4l+2-N} \gamma' SL)$. Из (17.25) с использованием (17.9а) и (17.9б) легко показать, что эти коэффициенты связаны соотношениями:

$$f_k(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL) = f_k(l^{4l+2-N} \gamma SL, l^{4l+2-N} \gamma' SL) + \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 \quad (k \neq 0), \quad (17.28)$$

$$\frac{f_0(l^N \gamma SL, l^N \gamma' SL)}{N(N-1)} = \frac{f_0(l^{4l+2-N} \gamma SL, l^{4l+2-N} \gamma' SL)}{(4l+2-N)(4l+1-N)}. \quad (17.29)$$

В случае заполненной оболочки из (17.8) для приведенного элемента можно получить:

$$\langle l^{4l+2} {}^1S \| U^{(k)} \| l^{4l+2} {}^1S \rangle = 2[l]^{\frac{1}{2}} \delta(k, 0).$$

Подставляя это выражение в (17.25), для коэффициентов $f_k(l^{4l+2} {}^1S)$ найдем:

$$f_k(l^{4l+2} {}^1S) = \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2}{\langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2} \left[2(2l+1)\delta(k, 0) - \langle l \| u^{(k)} \| l \rangle^2 \right], \quad (17.30)$$

и, следовательно, для энергии терма 1S будем иметь:

$$E(l^{4l+2} {}^1S) = [l](4l+1)F^0(nl, nl) - \sum_{k \neq 0} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 F^k(nl, nl). \quad (17.31)$$

Рассмотрим далее случай конфигурации, у которой, помимо заполненной оболочки $n^a(l^a)^{(4l^a+2)}$, имеется еще один электрон на другой оболочке $n^b l^b$, и вычислим взаимодействие этого электрона с электронами заполненной оболочкой. Для такой конфигурации $n^a(l^a)^{(4l^a+2)} n^b l^b$ терм и состояния атома задаются однозначно квантовыми числами дополнительного электрона: $L = l^b$, $M_L = m_l^b$, $S = 1/2$, $M_S = m_s$, так что нет необходимости производить сложение моментов. После антисимметризации состояний конфигурации с помощью оператора:

$$A = (N)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P,$$

где N - общее число электронов, равное $(4l^a + 2) + 1$, мы получим волновые функции атома в виде единственных слэтеровских детерминантов. Вычисляя на любом из них диагональный матричный элемент кулоновского взаимодействия электронов, в соответствии с (9.25) будем иметь:

$$\begin{aligned} & \langle {}^2L(=l^b) 1/2 M_L(=m_l^b) | H_{\text{EL}} | {}^2L(=l^b) 1/2 M_L(=m_l^b) \rangle = \\ & = E(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}) + \sum_{m_l^a} \left[2J(m_l^a, m_l^b) - K(m_l^a, m_l^b) \right], \end{aligned} \quad (17.32)$$

где $E(n^a(l^a)^{(4l^a+2)})$ - энергия взаимодействия электронов заполненной оболочки, найденная нами выше (17.31),

$$E\left(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}\right) = [l^a](4l^a+1)F^0(n^al^a, n^al^a) - \\ - \sum_{k \neq 0} \left\langle l^a \| C^{(k)} \| l^a \right\rangle^2 F^k(n^al^a, n^al^a),$$

а второе слагаемое представляет взаимодействие электрона оболочки n^bl^b со всеми электронами заполненной оболочки $n^a(l^a)^{(4l^a+2)}$. Величины $2J(m_l^a, m_l^b)$ и $K(m_l^a, m_l^b)$, описывают прямое и обменное взаимодействия соответственно, причем коэффициент 2 перед интегралом прямого взаимодействия появляется за счет суммирования по спиновым переменным. Всему этому слагаемому можно придать вид:

$$E\left(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^bl^b\right) = \sum_{m_l^a} \left[2J(m_l^a, m_l^b) - K(m_l^a, m_l^b) \right] = \\ = \sum_k \left[f_k(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^bl^b) F^k(n^al^a, n^bl^b) - \right. \\ \left. - g_k(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^bl^b) G^k(n^al^a, n^bl^b) \right]. \quad (17.33)$$

Радиальные интегралы $F^k(n^al^a, n^bl^b)$ и $G^k(n^al^a, n^bl^b)$ были определены равенствами (9.22) и (9.23). С использованием (9.20) и соотношения [21]

$$\sum_{m_l^a} (-1)^{l^a+m_l^a} [k]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l^a & l^a & k \\ -m_l^a & m_l^a & 0 \end{pmatrix} = [l^a]^{\frac{1}{2}} \delta(k, 0) \quad (17.34)$$

можно убедиться в том, что из всех коэффициентов f_k отличным от нуля оказывается лишь один f_0 , для которого получаем следующее выражение:

$$f_0(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^bl^b) = \\ = 2(-1)^{l^a+m_l^b} [l^a][l^b][l^a]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l^a & 0 & l^a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & 0 & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & 0 & l^b \\ -m_l^b & 0 & m_l^b \end{pmatrix} = 2[l^a]. \quad (17.35)$$

Для коэффициентов же g_k с использованием (9.21) найдем:

$$g_k(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^bl^b) = \\ = \sum_{m_l^a} [l^a][l^b] \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ -m_l^a & m_l^a & -m_l^b & m_l^b \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = [l^a] \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (17.36)$$

Таким образом, для энергии взаимодействия электрона оболочки $n^b l^b$ со всеми электронами заполненной оболочки $n^a (l^a)^{(4l^a+2)}$ получаем величину:

$$\begin{aligned} E\left(n^a (l^a)^{(4l^a+2)}, n^b l^b\right) = \\ = [l^a] \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^b l^b) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(n^a l^a, n^b l^b) \right\}. \end{aligned} \quad (17.37)$$

Важность этого результата состоит в том, что энергия взаимодействия не зависит от магнитных квантовых чисел электрона $n^b l^b$ - оболочки. Это ее свойство, обусловленное сферически симметричным распределением заряда в заполненной оболочке, уже использовалось нами без доказательства в первой части пособия (см. стр. 82-83).

Если в качестве $n^b l^b$ электрона рассматривать один электрон из заполненной оболочки $n^a l^a$, то найденное выражение позволит записать энергию его взаимодействия со всеми электронами своей заполненной оболочки:

$$\begin{aligned} E\left(n^a (l^a)^{(4l^a+2)}, n^a l^a\right) = \\ = [l^a] \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^a l^a) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(n^a l^a, n^a l^a) \right\}. \end{aligned} \quad (17.38)$$

Отсюда можно получить энергию взаимодействия всех электронов заполненной оболочки между собой, если в (17.38) провести суммирование по всем электронам заполненной оболочки и принять во внимание тот факт, что каждую пару электронов внутри оболочки нужно учесть только один раз:

$$\begin{aligned} E\left(n^a (l^a)^{(4l^a+2)}\right) = \\ = [l^a]^2 \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^a l^a) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(n^a l^a, n^a l^a) \right\}. \end{aligned} \quad (17.39)$$

Выражение (17.39), разумеется, совпадает с выражением этой же энергии (17.31), найденным нами выше из других соображений. Чтобы убедиться в этом, во втором члене (17.39) вместо $3j$ -символа следует ввести приведенный матричный элемент $\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle$, выделить из суммы по k слагаемое с $k = 0$ и затем объединить его с первым членом.

Используя (17.37), можно найти также энергию взаимодействия группы $n^b(l^b)^{N_b}$ электронов с электронами заполненной оболочки $n^a(l^a)^{(4l^a+2)}$. Для этого необходимо выражение (17.37) просто умножить на N_b - число электронов во второй оболочке. В результате найдем:

$$\begin{aligned} E\left(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^b(l^b)^{N_b}\right) = \\ = N_b[l^a] \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^b l^b) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(n^a l^a, n^b l^b) \right\}. \end{aligned} \quad (17.40)$$

Положив далее $N_b = 4l^b + 2$, из (17.40) можно получить энергию взаимодействия между собой электронов двух заполненных оболочек:

$$\begin{aligned} E\left(n^a(l^a)^{(4l^a+2)}, n^b(l^b)^{(4l^b+2)}\right) = \\ = 2[l^a][l^b] \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^b l^b) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(n^a l^a, n^b l^b) \right\}. \end{aligned} \quad (17.41)$$

Вычисление энергии взаимодействия между собой электронов двух не заполненных оболочек является более сложной проблемой. Мы ограничимся здесь лишь приведением конечных результатов. Матричный элемент гамильтониана H_{EL}^{ab} такого взаимодействия можно представить в виде [16]:

$$\begin{aligned} \left\langle (l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} \gamma_a S_a L_a \gamma_b S_b L_b SL \middle| H_{EL}^{ab} \middle| (l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} \gamma'_a S'_a L'_a \gamma'_b S'_b L'_b S'L' \right\rangle = \\ = \delta(SL, S'L') \sum_k \left\{ \begin{aligned} & \delta(S_a S_b, S'_a S'_b) \times \\ & \times f_k \left((l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} SL \right) F^k(n^a l^a, n^b l^b) - \\ & - g_k \left((l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} SL \right) G^k(n^a l^a, n^b l^b) \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (17.42)$$

Коэффициенты f_k в (17.42) имеют вид:

$$\begin{aligned} f_0 \left((l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} \gamma_a S_a L_a \gamma'_a S'_a L'_a, \gamma_b S_b L_b \gamma'_b S'_b L'_b, SL \right) = \\ = \delta(\gamma_a L_a \gamma_b L_b, \gamma'_a L'_a, \gamma'_b L'_b) N_a N_b, \end{aligned} \quad (17.43)$$

а при $k > 0$:

$$f_k \left((l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} \gamma_a S_a L_a \gamma'_a S'_a L'_a, \gamma_b S_b L_b \gamma'_b S'_b L'_b, SL \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^{L'_a+L_b+L} [S_a, S_b]^{-\frac{1}{2}} \langle l^a \| C^{(k)} \| l^a \rangle \langle l^b \| C^{(k)} \| l^b \rangle \left\{ \begin{matrix} L_a & L_b & L \\ L'_b & L'_a & k \end{matrix} \right\} \times \\
&\quad \times \langle (l^a)^{N_a} \gamma_a S_a L_a \| U^{(k)} \| (l^a)^{N_a} \gamma'_a S'_a L'_a \rangle \times \\
&\quad \times \langle (l^b)^{N_b} \gamma_b S_b L_b \| U^{(k)} \| (l^b)^{N_b} \gamma'_b S'_b L'_b \rangle.
\end{aligned} \tag{17.44}$$

Коэффициенты же g_k определяются формулой:

$$\begin{aligned}
&g_k \left((l^a)^{N_a} (l^b)^{N_b} \gamma_a S_a L_a \gamma'_a S'_a L'_a, \gamma_b S_b L_b \gamma'_b S'_b L'_b, SL \right) = \\
&= - \langle l^a \| C^{(k)} \| l^b \rangle^2 \sum_{x>0} (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} l_a & l_b & k \\ l_b & l_a & x \end{matrix} \right\} \times \\
&\quad \times \left\{ \frac{1}{2} \delta(S_a S_b, S'_a S'_b) (-1)^{L'_a+L_b+L} [S_a, S_b]^{-\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L_a & L_b & L \\ L'_b & L'_a & k \end{matrix} \right\} \right\} \times \\
&\quad \times \langle (l^a)^{N_a} \gamma_a S_a L_a \| U^{(x)} \| (l^a)^{N_a} \gamma'_a S'_a L'_a \rangle \langle (l^b)^{N_b} \gamma_b S_b L_b \| U^{(x)} \| (l^b)^{N_b} \gamma'_b S'_b L'_b \rangle + \\
&\quad + 2(-1)^{L'_a+L_b+L+S'_a+S_b+S} \left\{ \begin{matrix} L_a & L_b & L \\ L'_b & L'_a & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_a & S_b & S \\ S'_b & S'_a & 1 \end{matrix} \right\} \times \\
&\quad \times \langle (l^a)^{N_a} \gamma_a S_a L_a \| V^{(1x)} \| (l^a)^{N_a} \gamma'_a S'_a L'_a \rangle \langle (l^b)^{N_b} \gamma_b S_b L_b \| V^{(1x)} \| (l^b)^{N_b} \gamma'_b S'_b L'_b \rangle + \\
&\quad + \delta(\gamma_a S_a L_a \gamma_b S_b L_b, \gamma'_a S'_a L'_a \gamma'_b S'_b L'_b) \langle l^a \| C^{(k)} \| l^b \rangle^2 \times \\
&\quad \times \frac{1}{2} [l_a, l_b]^{-1} \{ 2[S_a(S_a+1) + S_b(S_b+1) - S(S+1)] - N_a N_b \}.
\end{aligned} \tag{17.45}$$

В общем случае многоэлектронного атома любой матричный элемент $\langle \gamma SL | H_{\text{EL}} | \gamma' SL \rangle$ оператора кулоновского взаимодействия электронов (14.3) будет состоять из следующих четырех слагаемых:

1) взаимодействие электронов каждой из заполненных оболочек, определяемое формулой (17.39),

2) взаимодействие между электронами различных заполненных оболочек – формула (17.41),

3) взаимодействие электронов незаполненных оболочек с электронами заполненных оболочек, представляемое выражениями (17.37), (17.40),

4) взаимодействие электронов незаполненных оболочек, определяемое формулами (17.22), (17.42).

Члены первых трех типов несущественны при рассмотрении расщепления конфигурации на термы и приводят лишь к общему

сдвигу всей конфигурации. Если, например, допустить, что конфигурация атома состоит из нескольких заполненных оболочек $n^a(l^a)^{(4l^a+2)}$, $n^b(l^b)^{(4l^b+2)}$, ... и одной незаполненной оболочки $n^c(l^c)^{N_c}$, то общий сдвиг энергии такой конфигурации будет определяться выражением:

$$\begin{aligned}
 E_0 = & \sum_{n^a l^a} [l^a]^2 \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^a l^a) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(n^a l^a, n^a l^a) \right\} + \\
 & + \sum_{n^a l^a < n^b l^b} 2[l^a][l^b] \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^b l^b) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(n^a l^a, n^b l^b) \right\} + \\
 & + N_c \sum_{n^a l^a} [l^a] \left\{ 2F^0(n^a l^a, n^c l^c) - \sum_k \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(n^a l^a, n^c l^c) \right\}.
 \end{aligned} \tag{17.46}$$

Таким образом, при вычислении энергии термов, заполненные оболочки можно вообще не принимать во внимание, считая, что их вклад включен в центрально-симметричное поле и уже учтен в нулевом приближении. Исключением являются те случаи, когда возникает необходимость определения явного вида потенциала центрально-симметричного поля.

18. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока

До сих пор и в первой и во второй части пособия при построении теории спектров многоэлектронных атомов вычислялись матричные элементы различных взаимодействий на угловых частях волновых функций. Мы видели, что такие вычисления приводят к появлению множителей перед радиальными интегралами, состоящих из nj -символов, генеалогических коэффициентов, а также приведенных матричных элементов двойных единичных тензорных операторов. Все эти величины имеют явные определения, для многих из них существуют обширные таблицы их численных значений. Вопрос же о вычислении радиальных интегралов типа F^k , G^k , ζ , $\langle r^k \rangle$ и т.д., появляющихся в теории, оставался открытым, а в полуэмпирических вариантах теории они рассматривались как варьируемые параметры, извлекаемые из экспериментальных данных. Между тем, теоретическое их вычисление требует знания радиальных частей волновых функций.

Как уже отмечалось, точное решение уравнения Шредингера возможно лишь для атома водорода и одноэлектронных ионов. Во всех остальных случаях приходится пользоваться какими-либо приближенными методами. Существует много различных методов построения приближенных волновых функций. Подробное обсуждение этих методов выходит за рамки данного пособия. Поэтому в этом разделе мы рассмотрим лишь метод самосогласованного поля Хартри-Фока. Это обусловлено тем, что именно этот метод, точнее его упрощенный вариант - приближение центрального поля, с самого начала использовалось нами в качестве нулевого приближения при анализе структуры атомных уровней. Кроме того, вывод уравнений Хартри-Фока является хорошей иллюстрацией эффективности изложенной выше операторной техники.

Обычно при вычислении энергии основываются на вариационном принципе, так как уравнение Шредингера для стационарных состояний

$$H\Psi = E\Psi \quad (18.1)$$

может быть получено из вариационного принципа

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau = 0 \quad (18.2)$$

при дополнительном условии

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1. \quad (18.3)$$

Рассматривая E как множитель Лагранжа в задаче об условном экстремуме функционала $\int \Psi^* H \Psi d\tau$, получаем:

$$\delta \left(\int \Psi^* H \Psi d\tau - E \int \Psi^* \Psi d\tau \right) = 0. \quad (18.4)$$

Выполнив варьирование по функции Ψ^* , находим:

$$\int \delta \Psi^* [H \Psi - E \Psi] d\tau = 0,$$

откуда ввиду произвольности $\delta \Psi^*$ следует уравнение (18.1).

В наиболее простом случае двухэлектронного атома (гелий или гелиоподобные ионы) используется какой-либо из прямых вариационных методов, например метод Рунда, или комбинация вариационного метода с теорией возмущений. Вычисления такого типа начинаются с выбора некоторой пробной функции Ψ , которая задается в аналитической форме и зависит от ряда параметров. Именно по этим параметрам и производится варьирование. С увеличением числа электронов в атоме число параметров становится достаточно большим и расчетные трудности быстро возрастают, так что для сложных атомов методы такого типа оказываются малоприменимы.

Для многоэлектронных атомов значительно более эффективным оказался метод самосогласованного поля. В этом методе варьируются сами функции, и класс варьируемых функций ограничивается только одним условием – искомая функция предполагается построенной из одноэлектронных состояний. Никаких предположений об аналитическом виде искомых функций не делается. Эти функции находятся в результате численного интегрирования системы интегро-дифференциальных уравнений.

Система уравнений самосогласованного поля была получена В. А. Фоком [22] из вариационного принципа. Уравнения Фока часто называют также уравнениями самосогласованного поля с обменом. Одним из упрощенных вариантов этих уравнений являются уравнения Хартри [23].

18.1. Уравнения Фока в одно конфигурационном приближении

Будем искать приближенное выражение для волновой функции $\Psi = |\alpha S L M_S M_L\rangle_1$ многоэлектронного атома, предполагая, что эта функция построена из одноэлектронных спин-орбиталей вида

$$\psi_{nlm_l m_s} = \left\{ R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) \right\} \eta(m_s), \quad (18.5)$$

соответствующих некоторой определенной электронной конфигурации, с учетом требований антисимметрии, и, кроме того, является собственной функцией операторов полного спинового \mathbf{S} и орбитального \mathbf{L} моментов атома и их проекций M_S и M_L на выделенную ось. Волновые функции центрального поля, содержащие различные сферические функции $Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)$, $Y_{l'm'_l}(\vartheta, \varphi)$ или различные спиновые функции $\eta(m_s)$, $\eta(m'_s)$, ортогональны, вследствие свойств этих функций. Поэтому, чтобы полные волновые функции были ортонормированными, достаточно на их радиальные части наложить следующее условие:

$$\int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr = \delta(n, n'). \quad (18.6)$$

Для того, чтобы получить искомые уравнения для радиальных функций $P_{nl}(r)$, необходимо потребовать, чтобы функционал $E' = \int \Psi^* H \Psi d\tau$ имел экстремум при дополнительных условиях (18.6).

Эти условия можно учесть, введя неопределенные множители Лагранжа $\lambda_{nl n'l}$, и требуя, чтобы величина

$$E'' = \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{nl, n'l} \lambda_{nl n'l} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr \quad (18.7)$$

была стационарна при всех вариациях радиальных функций $P_{nl}(r)$. Это требование можно записать в виде

$$\delta \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{nl, n'l} \lambda_{nl n'l} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr \right\} = 0, \quad (18.8)$$

¹ Символ α здесь используется для обозначения всех дополнительных квантовых чисел, характеризующих конфигурацию и терм волновой функции.

причем варьирование должно производиться по функциям $P_{nl}^*(r)$. В силу того, что вариации δP_{nl}^* и $\delta P_{n'l}^*$ независимы друг от друга, требование (18.8) сведется к системе уравнений:

$$\delta(P_{nl}^*) \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{n'} \lambda_{nl'n'l} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr \right\} = 0, \quad (18.9)$$

где $\delta(P_{nl}^*)$ означает варьирование по функциям P_{nl}^* . Число таких уравнений, очевидно, равно числу искомых функций. Для того, чтобы выполнить это варьирование, функционал

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \langle \alpha SL | H | \alpha SL \rangle$$

следует записать в явном виде через радиальные интегралы, содержащие функции P_{nl}^* . Необходимое выражение можно получить с помощью тех методов, которые были использованы в предыдущем разделе при вычислении матричных элементов одночастичных операторов и оператора кулоновского взаимодействия электронов.

Нерелятивистский гамильтониан многоэлектронного атома (1.1) в атомных единицах¹ имеет вид:

$$H = H_T + H_P + H_{EL} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (18.10)$$

где первое H_T и второе H_P слагаемые, описывающие кинетическую и потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядром соответственно, являются скалярными операторами одноэлектронного типа. Их матричный элемент в случае одной оболочки эквивалентных электронов согласно формулам предыдущего раздела имеет вид:

$$\langle nl^N \gamma SL | H_T + H_P | nl^N \gamma SL \rangle = N I(nl), \quad (18.11)$$

где радиальный интеграл $I(nl)$ определяется выражением:

$$I(nl) = \langle nl | H_l | nl \rangle = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}^*(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) dr. \quad (18.12)$$

¹ Далее в этом разделе будет использоваться атомная система единиц, в которой абсолютная величина заряда e и масса m электрона, а также постоянная Планка \hbar равны единице, а единица длины равна радиусу первой боровской орбиты атома водорода $a_0 = \hbar^2 / me^2$. В соответствии с этим: единица импульса me^2 / \hbar , единица энергии $2Ry = me^4 / \hbar^2$, постоянная тонкой структуры $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/c$ и т.д.

Полный матричный элемент операторов $H_T + H_P$ в случае нескольких оболочек равен сумме одно оболочечных величин

$$\langle \alpha SL | H_T + H_P | \alpha SL \rangle = \sum_{nl} N_{nl} I(nl). \quad (18.13)$$

Суммирование в (18.13) проводится по всем одно электронным квантовым числам n, l , а через N_{nl} обозначено число эквивалентных электронов в nl -оболочке.

Сложнее обстоит дело с двух частичным оператором кулоновского взаимодействия электронов H_{EL} . Тем не менее, в предыдущем разделе было показано, что в самом общем случае электронной конфигурации $nl^N, n'l'^{N'}, n''l''^{N''}, \dots$, содержащей несколько групп эквивалентных электронов (в том числе и заполненные оболочки), матричный элемент $\langle \alpha SL | H_{EL} | \alpha SL \rangle$ можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \langle \alpha SL | H_{EL} | \alpha SL \rangle &= \int \Psi^* \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau = \\ &= \sum_{nl} \sum_k f_k(nl^N) F^k(nl, nl) + \\ &+ \sum_{nl < n'l'} \sum_k \left\{ f_k(nl^N, n'l'^{N'}) F^k(nl, n'l') - \right. \\ &\left. - g_k(nl^N, n'l'^{N'}) G^k(nl, n'l') \right\}. \end{aligned} \quad (18.14)$$

Первой суммой в (18.14) определяется взаимодействие электронов внутри каждой оболочки $nl^N, n'l'^{N'}, \dots$; вторая сумма представляет взаимодействие электронов разных оболочек между собой.

Подставляя теперь (18.13) и (18.14) в (18.9) и выполняя варьирование по функции P_{nl}^* , будем иметь:

$$\int \delta P_{nl}^* \left\{ \begin{aligned} &N_{nl} H_l P_{nl}(r) + 2 \sum_k f_k(nl) \int P_{nl}^*(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{nl}(r') dr' P_{nl}(r) + \\ &+ \sum_{n'l'} \sum_k f_k(nl, n'l') \int P_{n'l'}^*(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n'l'}(r') dr' P_{nl}(r) - \\ &- \sum_{n'l'} \sum_k g_k(nl, n'l') \int P_{n'l'}^*(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{nl}(r') dr' P_{n'l'}(r) - \\ &- \sum_{n'} \lambda_{nl n'l} P_{nl}(r) \end{aligned} \right\} dr =$$

$$= \delta(P_{nl}^*) \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{n'} \lambda_{nl n'l} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr \right\}. \quad (18.15)$$

Приравнявая нулю коэффициент при вариации δP_{nl}^* , и вводя обозначения:

$$\langle n'l' | Y^k(r) | nl \rangle = \int P_{n'l'}(r') \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{nl}(r') dr', \quad (18.16)$$

$$\varepsilon_{nl} = \frac{1}{N_{nl}} \lambda_{nl nl}, \quad (18.17)$$

$$\varepsilon_{nl n'l} = \frac{1}{N_{nl}} \lambda_{nl n'l}, \quad (18.18)$$

получим систему интегро-дифференциальных уравнений:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2}{N_{nl}} \sum_k f_k(nl, nl) \langle nl | Y^k(r) | nl \rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k f_k(nl, n'l') \langle n'l' | Y^k(r) | n'l' \rangle - \varepsilon_{nl} \right\} P_{nl}(r) - \\ - \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k g_k(nl, n'l') \langle n'l' | Y^k(r) | nl \rangle P_{n'l'}(r) - \sum_{n' \neq (n)} \varepsilon_{nl n'l} P_{n'l}(r) = 0, \quad (18.19)$$

которая и является системой уравнений самосогласованного поля Фока в одно конфигурационном приближении. Система уравнений (18.19), каждое из которых описывает одну электронную оболочку рассматриваемой конфигурации, при учете граничных условий:

$$P_{nl}(0) = P_{nl}(\infty) = 0 \quad (18.20)$$

наиболее эффективно решается численными методами с использованием ЭВМ.

Если в (18.19) опустить все члены, содержащие интегралы $\langle n'l' | Y^k(r) | nl \rangle$, а также недиагональные параметры $\varepsilon_{nl n'l}$, то мы получим радиальное уравнение для электрона в кулоновском поле $\frac{Z}{r}$. В общем случае потенциалами $f_k(nl, nl) \langle nl | Y^k(r) | nl \rangle$, $f_k(nl, n'l') \langle n'l' | Y^k(r) | n'l' \rangle$ и $g_k(nl, n'l') \langle n'l' | Y^k(r) | nl \rangle$ определяется усредненное по углам взаимодействие электронов оболочки nl с остальными электронами той же оболочки и с электронами всех других оболочек. Это

взаимодействие включает как обычное электростатическое, так и обменное взаимодействие.

Полученные уравнения, которые часто называют уравнениями Хартри-Фока, называются также уравнениями самосогласованного поля. Такое название связано с тем, что потенциал поля, в котором движется рассматриваемый электрон, характеризуемый квантовыми числами nl , выражается также через искомые волновые функции. Поэтому процесс установления радиальных орбиталей должен быть согласован с процедурой получения выражений для потенциала: с заданной исходной формой волновой функции находится вид потенциала, с использованием которого получается более точная волновая функция. Указанная процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое самосогласование между этими величинами.

В общем случае коэффициенты $f_k(nl, nl)$, $f_k(nl, n'l')$, $g_k(nl, n'l')$ системы (18.19) зависят не только от квантовых чисел nl , но и от всей совокупности квантовых чисел α , определяющих рассматриваемый уровень энергии атома. В частности, они зависят и от значений спинного S и орбитального L моментов и генеалогии термов. По этой причине следует производить варьирование энергии и получать соответствующие уравнения (18.19) для каждого терма отдельно. Таким образом, разным термам одной и той же электронной конфигурации соответствуют различные радиальные функции $P_{nl}(r)$, $P_{n'l'}(r)$, и т.д. Поэтому правильнее было бы изменить обозначения, снабдив радиальные функции и потенциалы дополнительным индексом α . Однако решение уравнений для каждого терма значительно увеличило бы трудоемкость метода. К тому же, радиальные функции для разных термов одной и той же конфигурации, вообще говоря, оказывались бы не ортогональными друг другу, так как они находились бы в результате решения различных систем уравнений. Практически это делается редко¹, например, в случае конфигураций, содержащих несколько электронов на незаполненной оболочке², записываются и решаются уравнения для

¹ Нам известны таблицы атомных волновых функций [24], где представлены результаты вычислений для всех термов основных конфигураций нейтральных, однократно и двукратно ионизированных атомов от гелия до аргона ($Z = 18$) включительно.

² Ситуация, которая имеет место для атомов и ионов элементов переходных групп и представляющая для нас наибольший интерес.

основного терма, определяемого в соответствии с правилом Гунда. В этом случае в систему (18.19) подставляют значения угловых коэффициентов $f_k(nl^N, \gamma\gamma'SL)$ для основного терма и при помощи полученных радиальных орбиталей описывают все состояния данной конфигурации¹.

В связи с тем, что практические расчеты свидетельствуют о слабой зависимости радиальных функций от терма, в большинстве случаев решается одна система уравнений Хартри-Фока для данной конфигурации и тогда в (18.19) применяются упрощенные выражения для коэффициентов $f_k(nl, nl)$, $f_k(nl, n'l')$, $g_k(nl, n'l')$, усредненные по всем термам рассматриваемой конфигурации:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{SL} (2S+1)(2L+1)X(SL)}{\sum_{SL} (2S+1)(2L+1)}. \quad (18.21)$$

Применение формулы типа (18.21) к выражениям (17.25), (17.26), (17.43) - (17.45) приводит к следующим усредненным значениям коэффициентов f_k и g_k :

$$\begin{aligned} \bar{f}_{k \neq 0}(l^N) &= -\frac{N(N-1)}{(4l+2)(4l+1)} \left\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l \right\rangle^2, \\ \bar{f}_0(l^N) &= f_0(l^N) = \frac{N(N-1)}{2}, \\ \bar{f}_0(l^N, l'^{N'}) &= f_0(l^N, l'^{N'}) = NN', \\ \bar{f}_{k \neq 0}(l^N, l'^{N'}) &= 0, \\ g_k(l^N, l'^{N'}) &= -\frac{NN'}{2(2l+1)(2l'+1)} \left\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l' \right\rangle^2. \end{aligned} \quad (18.22)$$

Указанные усредненные значения коэффициентов для заполненных оболочек (при $N = (4l+2)$) совпадают с их точными выражениями (17.31):

$$\begin{aligned} \bar{f}_0(l^{4l+2}) &= f_0(l^{4l+2}) = \frac{(4l+2)(4l+1)}{2}, \\ \bar{f}_{k \neq 0}(l^{4l+2}) &= f_{k \neq 0}(l^{4l+2}) = -\left\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l \right\rangle^2. \end{aligned} \quad (18.23)$$

¹ Таковыми являются функции, вычисленные в работе [25] для двукратно и трехкратно ионизированных атомов редкоземельных элементов.

Недиагональные параметры $\varepsilon_{nl'n'l}$ подбираются в процессе решения уравнения так, чтобы обеспечить ортогональность функций $P_{nl}(r)$, $P_{n'l'}(r)$. При максимальных значениях S и L , допустимых в данной конфигурации, т.е. для нормального терма, эти параметры можно принять, равны нулю. Тогда уравнения (18.19) запишутся в виде:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2}{N_{nl}} \sum_k f_k(nl, nl) \langle nl | Y^k(r) | nl \rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k f_k(nl, n'l') \langle n'l' | Y^k(r) | n'l' \rangle - \varepsilon_{nl} \right\} P_{nl}(r) - \\ - \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k g_k(nl, n'l') \langle n'l' | Y^k(r) | nl \rangle P_{n'l'}(r) = 0, \quad (18.24)$$

где диагональные параметры ε_{nl} определяются в процессе решения как собственные значения задачи.

Интересно обсудить физический смысл этих параметров. Помножив уравнение (18.24) на функцию $P_{nl}(r)$ и проинтегрировав по r , найдем, что

$$\varepsilon_{nl} = I(nl) + \frac{2}{N_{nl}} \sum_k f_k(nl, nl) F^k(nl, nl) + \\ + \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k f_k(nl, n'l') F^k(nl, n'l') - \\ - \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k g_k(nl, n'l') G^k(nl, n'l'). \quad (18.25)$$

Предположим для простоты, что оболочка nl является единственной незаполненной оболочкой атома, тогда, в соответствии с (17.40),

$$\frac{1}{N_{nl}} f_k(nl, n'l') = 2(2l' + 1) \delta(k, 0), \quad \frac{1}{N_{nl}} g_k(nl, n'l') = \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle^2}{(2l + 1)} \quad (18.26)$$

и для параметра ε_{nl} будем иметь:

$$\varepsilon_{nl} = I(nl) + \frac{2}{N_{nl}} \sum_k f_k(nl, nl) F^k(nl, nl) + \\ + \sum_{n'l' \neq (nl)} 2(2l' + 1) F^0(nl, n'l') -$$

$$- \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle^2}{(2l+1)} G^k(nl, n'l'). \quad (18.27)$$

Сравним это выражение с разностью

$$\Delta E = E_a(\gamma_0 l^N \gamma SL) - \sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle E'_i(\gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}), \quad (18.28)$$

где

$$E_a(\gamma_0 l^N \gamma SL) = \langle \gamma_0 l^N \gamma SL | H_a | \gamma_0 l^N \gamma SL \rangle, \quad (18.29)$$

$$E'_i(\gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}) = \langle \gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} | H_i | \gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} \rangle, \quad (18.30)$$

H_a - гамильтониан атома, H_i - гамильтониан иона, $|\gamma_0 l^N \gamma SL\rangle$ - собственная волновая функция уравнения Фока для атома, а $|\gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}\rangle$ - волновая функция иона, построенная из тех же радиальных функций $P_{nl}(r)$, $P_{n'l'}(r)$, что и волновая функция атома $|\gamma_0 l^N \gamma SL\rangle$.

Учитывая (18.13) и (18.14), а также условие нормировки генеалогических коэффициентов

$$\sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle = 1$$

и соотношения (18.26), для энергии взаимодействия незаполненной оболочки l^N с заполненными оболочками $(l')^{2(2l'+1)}$ получим выражение:

$$\begin{aligned} \Delta E = & I(nl) + \langle l^N \gamma SL | H_{EL} | l^N \gamma SL \rangle - \\ & - \sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle \langle \gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} | H_{EL} | \gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} \rangle + \\ & + \sum_{n'l' \neq (nl)} 2(2l'+1) F^0(nl, n'l') - \\ & - \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle^2}{(2l+1)} G^k(nl, n'l'). \end{aligned} \quad (18.31)$$

Однако из соотношения (17.19) следует, что:

$$\sum_{\bar{\theta}} \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta} \| \theta \rangle \langle \gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} | H_{EL} | \gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} \rangle =$$

$$= \frac{(N-2)}{N} \langle l^N \gamma SL | H_{\text{EL}} | l^N \gamma SL \rangle = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \sum_k f_k(nl, nl) F^k(nl, nl). \quad (18.32)$$

Таким образом, заключаем, что

$$\varepsilon_{nl} = E_a(\gamma_0 l^N \gamma SL) - \sum_{\bar{\theta}} \langle \theta | [\bar{\theta}] \rangle \langle \bar{\theta} | \theta \rangle E'_i(\gamma_0 l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}). \quad (18.33)$$

Можно показать, что эта формула справедлива и в общем случае электронной конфигурации, содержащей несколько незаполненных оболочек.

Рассмотрим три частных случая: конфигурации с $N_{nl} = 1$, $N_{nl} = 2$ и $N_{nl} = 2(2l+1)$, т.е. одного электрона оболочки nl , двух электронов этой оболочки и полностью заполненной оболочки. У термов каждой из этих конфигураций имеется всего один исходный терм и поэтому генеалогические коэффициенты будут равны единицам. Тогда выражение (18.33) для каждого случая становится таким

$$\varepsilon_{nl} = E_a - E'_i. \quad (18.34)$$

Из него заключаем, что энергетический параметр ε_{nl} равен разности энергий атома и иона, если обе эти величины вычисляются с помощью одних и тех же одноэлектронных радиальных функций. Можно также сказать, что E'_i есть энергия “замороженного иона”, распределение электронов в котором осталось таким же, как и было в атоме до удаления одного электрона из оболочки nl . Очевидно, что E'_i больше энергии E_i истинного иона (“не замороженного”), вычисленной с помощью уравнений Фока. Действительно,

$$\varepsilon_{nl} = E_a - E'_i = I_{nl} + \Delta\varepsilon, \quad (18.35)$$

где $I_{nl} = E_a - E_i$ - есть потенциал ионизации электрона оболочки nl и

$$\Delta\varepsilon = E_i - E'_i, \quad (18.36)$$

причем $\Delta\varepsilon < 0$ и $|\Delta\varepsilon| > |I_{nl}|$.

В общем случае выражение (18.33) для множителя ε_{nl} - есть разность между энергией атома и энергией “замороженного иона”, усредненной по всем возможным термам последнего. Если ввести средний (в смысле (18.33)) потенциал ионизации \bar{I}_{nl} , то можем записать:

$$\varepsilon_{nl} = \bar{I}_{nl} + \Delta\varepsilon, \quad \Delta\varepsilon = \bar{E}_i - \bar{E}'_i < 0.$$

18.2. Различные способы упрощения и уточнения уравнений Хартри-Фока

Главная причина трудностей решения уравнений Хартри-Фока – сложная зависимость от искомой волновой функции потенциальной энергии поля, в котором движется рассматриваемый электрон, особенно его обменной части. Известен целый ряд способов упрощения этой задачи.

Можно попытаться заменить нелокальный потенциал локальным и для каждой оболочки nl таким путем вместо неоднородного получить однородное уравнение

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{nl}(r) \right\} P_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} P_{nl}(r), \quad (18.37)$$

где $V^{nl}(r)$ – некоторая заданная функция потенциальной энергии для поля, в котором движется электрон оболочки nl . Решение системы однородных уравнений несравненно проще, чем неоднородных. Имеется целый ряд приближенных выражений для потенциала $V^{nl}(r)$. Самое простое из них – потенциал Томаса-Ферми, получаемый из статистической теории атома. Но его использование приводит к очень грубым результатам. Несколько более точной является модель Томаса-Ферми-Дирака, в которой делается попытка учесть обменную часть потенциальной энергии электрона в рамках приближения свободного электронного газа.

Наиболее простым из различных вариантов метода Хартри-Фока является метод Хартри, в котором вариационный принцип применяется для неантисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций. Кроме того, не учитываются условия ортогональности волновых функций с разными значениями главного квантового числа n . Если в уравнениях Фока (18.19) пренебречь обменными членами и мультипольными взаимодействиями, которые имеют примерно один и тот же порядок величины, и исключить не диагональные параметры $\varepsilon_{nl'n'l'}$, то уравнения примут вид:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + (N_{nl} - 1) \langle nl | Y^0(r) | nl \rangle + \right. \\ \left. + 2N_{nl} \sum_{n'l' \neq (nl)} \sum_k N_{n'l'} \langle n'l' | Y^l(r) | n'l' \rangle - \varepsilon_{nl} \right\} P_{nl}(r) = 0. \quad (18.38)$$

Каждое из этих уравнений представляет собой радиальное уравнение для электрона в самосогласованном центрально-симметричном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами атома. Система уравнений (18.38) была предложена Хартри, который основывался на наглядном представлении о самосогласовании взаимодействия электронов. Эти уравнения часто называют уравнениями самосогласованного поля без обмена. Вследствие того, что в уравнениях Хартри не учитывается мультипольное взаимодействие, они оказываются одинаковыми для всех термов рассматриваемой конфигурации.

Уравнения Хартри значительно проще уравнений Фока, поэтому они часто используются как первое приближение метода самосогласованного поля, хотя в ряде случаев дают более точные результаты, чем приближение Хартри-Фока.

Весьма широко используется метод Хартри-Фока-Слэтера, называемый также X_α - методом, который представляет собой гибрид метода Хартри и Томаса-Ферми-Дирака. В этом методе прямая часть потенциала рассчитывается методом Хартри-Фока, а обменная аппроксимируется некоторым статистическим выражением модели свободных электронов. Введенный Слэтером обменный потенциал записывают в виде:

$$V_{X_\alpha}(r) = -3\alpha \sqrt[3]{\frac{3\rho(r)}{8\pi^2 r^2}}, \quad (18.39)$$

где $\rho(r)$ - электронная плотность оболочки, а α - обменный параметр, зависящий от конкретного атома (от заряда ядра и числа электронов). Результаты обширных вычислений для нейтральных атомов всех элементов до $Z=103$, выполненных этим методом представлены в работе Хермана и Скилмана [26]. Варьируя обменный параметр, можно получить радиальные волновые функции довольно близкие к функциям, являющимся решениями уравнений Хартри-Фока. При этом вычисленные на этих функциях радиальные параметры (слэтеровские интегралы, интегралы Марвина, параметр спин-орбитального взаимодействия) также оказываются очень близкими к таковым, полученным на хартри-фоковских функциях.

Обычно решения уравнений любых вариантов самосогласованного поля Хартри-Фока находят в численном виде, что дает наиболее точную волновую функцию используемого

приближения. Однако во многих задачах, особенно связанных с легкими атомами или ионами, бывает удобно иметь аналитический вид волновой функции, наличие которого позволяет также в аналитическом виде получать выражения для рассматриваемых матричных элементов.

Аналитические радиальные волновые функции также могут быть получены из вариационного принципа заданием некоторого аналитического вида пробной функции, содержащей ряд варьируемых параметров. Получаемая точность вычислений сильно зависит от вида исходной функции и количества варьируемых параметров. С увеличением числа электронов в атоме быстро возрастает количество варьируемых параметров, что, в свою очередь, очень усложняет процедуру их оптимизации, во многих случаях делаая ее практически недостижимой. Поэтому долгое время полагали, что аналитические радиальные орбитали мало пригодны для получения энергии уровней средних и, в особенности, тяжелых атомов.

Тем не менее, оказалось, что для многоэлектронных атомов приспособлены сравнительно простые радиальные функции Слэтера

$$P_{nl}(r) = A_{nl} r^{n^*} \exp\left(-\frac{Z_{nl} r}{n^*}\right). \quad (18.40)$$

Величина $Z_{nl} = Z - s_{nl}$ - есть эффективный заряд ядра, зависящий от квантовых чисел n и l ; s_{nl} - константа экранирования; n^* - эффективное главное квантовое число; A_{nl} - нормировочный множитель. Функции (18.40) весьма широко используются в молекулярных расчетах, когда молекулярные волновые функции представляются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей.

Более сложными, но зато и более точными являются аналитические радиальные волновые функции Рутана, представляющие собой линейную комбинацию слэтеровских функций вида:

$$P_{nl}(r) = \sum_i^M N_i C_i r^{n_i} \exp(-\alpha_i r). \quad (18.41)$$

Здесь M - некоторое положительное число, равное количеству слэтеровских функций, объединяемых с коэффициентами C_i в линейную комбинацию; $N_i = \left[(2\alpha_i)^{2n_i+1} / (2n_i)! \right]^{\frac{1}{2}}$ - нормировочный множитель отдельной слэтеровской функции. С использованием

функций (18.41) составляется функционал энергии, затем ищется его минимум относительно параметров C_i и α_i . В результате получается система нелинейных алгебраических уравнений, решение которой представляет наиболее сложную проблему в этом подходе. Поэтому иногда для упрощения задачи искомые параметры полагают равными для всех оболочек с одним и тем же значением орбитального квантового числа l .

Выбрав форму аналитических радиальных орбиталей, затем можно табулировать и представлять в компактной форме параметры для более или менее широкого класса атомов и ионов. Параметры функций вида (18.41), радиальная орбиталь $P_{nl}(r)$ которых строится из функций $P_{(n-1)l}(r)$ добавлением одного члена с варьируемым параметром α , для основных состояний атомов, от гелия до радона ($Z = 86$), представлены в работах [27, 28]. В работе [29] приведены объемные таблицы результатов аналитических решений уравнений Хартри-Фока для основных конфигураций изоэлектронных последовательностей атомов, от гелия до ксенона ($Z = 54$), включая и некоторые отрицательные ионы. В работах [30] получены аналитические радиальные волновые функции Рутана для основных состояний конфигураций $3d^N$ и $3d^{N-2}4s^2$ атомов и ионов элементов группы железа (от Sc до Zn). Аналогичные хартри-фоковские функции для конфигураций $4f^N$ трехвалентных ионов редкоземельных элементов (от Ce^{3+} до Yb^{3+}) представлены в работе [31].

В этой же работе на примере иона Ce^{3+} сделана попытка уточнения метода Хартри-Фока посредством включения в обычные уравнения самосогласованного поля, помимо кулоновского, также и спин-орбитального взаимодействия. Это было предпринято для того, чтобы получить представление о зависимости радиальных волновых функций от величины полного углового момента J .

Между тем, добавление к гамильтониану (18.10), используемому для получения уравнений Хартри-Фока, релятивистских взаимодействий уравнения Брейта [19] приводит к переходу к новому приближению, называемому приближением Хартри-Фока-Паули. Это приближение носит как бы промежуточный характер между нерелятивистским и релятивистским методами Хартри-Фока. В приближении Хартри-Фока полностью игнорируются всякие релятивистские эффекты. В релятивистском же методе Хартри-Фока,

называемом приближении Фока-Дирака, одноэлектронные волновые функции являются четырехкомпонентными спинорами Дирака:

$$\Phi_{nlm_j}(r) = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{nl}(r) \chi_{jlm_j}(\vartheta, \varphi) \\ iQ_{nl}(r) \chi_{jlm_j}(\vartheta, \varphi) \end{bmatrix}, \quad (18.42)$$

где $\chi_{jlm_j}(\vartheta, \varphi)$ - двухкомпонентные сферические спиноры Паули. Величины $P_{nl}(r)$ и $Q_{nl}(r)$ - “большая” и “малая” соответственно радиальные компоненты волновой функции, которые находятся из решения системы связанных интегро-дифференциальных уравнений, получаемой минимизацией энергии относительно каждой из функций. И делается это посредством использования гамильтониана многоэлектронного атома, представленного в виде:

$$H = \sum_{i=1}^N h(r_i) + \sum_{j>i=1}^N g(r_{ij}), \quad (18.43)$$

где $h(r_i)$ - одноэлектронный гамильтониан Дирака

$$h(r_i) = (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta m, \quad (18.44)$$

в котором величины \mathbf{p} и m – оператор импульса и масса электрона; $\boldsymbol{\alpha}$ и β - матрицы Дирака:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (18.45)$$

а $\boldsymbol{\sigma}$ - матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (18.46)$$

В качестве второго слагаемого $\sum_{j>i=1}^N g(r_{ij})$ гамильтониана (18.43) в большинстве случаев используют кулоновское взаимодействие электронов, но иногда в него включают также и операторы релятивистских взаимодействий Брейта. Однако считается более естественным рассматривать брейтовские взаимодействия, как и все остальные релятивистские поправки, по теории возмущений на основе нулевого приближения, определяемого гамильтонианом (18.43).

Решение релятивистских уравнений Фока-Дирака часто вызывает большие вычислительные трудности, и тогда, если обычный метод Хартри-Фока приводит к значительным погрешностям, прибегают к

использованию метода Хартри-Фока-Паули. Это относится, прежде всего, к высокоионизированным ионам редкоземельных и трансурановых элементов, интерес к которым обусловлен исследованием космического излучения и диагностики плазмы.

Помимо учета релятивистских эффектов, уточнение обыкновенного метода Хартри-Фока можно осуществить посредством отказа от допущения, что все электроны одной и той же оболочки описываются одной и той же радиальной волновой функцией. Способ уточнения метода расчета, приводящий к “расширенному” методу Хартри-Фока берет свое начало в работах, где использовались две радиальные одноэлектронные волновые функции для электронов со спином, направленным “вверх” и со спином, направленным “вниз”. В дальнейшем при изучении спектров атомов широкое распространение получил расширенный метод, в котором каждому из электронов атома соответствует своя индивидуальная радиальная функция.

Переход от обыкновенного метода Хартри-Фока к расширенному методу сильно усложняет процесс нахождения радиальных функций, и поэтому при рассмотрении средних (элементы группы железа) и тяжелых (элементы редких земель и актинидов) атомов и ионов он использовался только для электронов активной nl – оболочки. К тому же оказывалось, что эффект от уточнения радиальных функций расширенным методом невелик. В частности, эффективность использования расширенного метода для редкоземельных ионов быстро падает с увеличением степени ионизации атома, так как сильно уменьшается радиус $4f$ – оболочки и увеличивается взаимодействие электронов с ядром. Однако, для ионов трансурановых элементов применение расширенного метода расчета должно давать на порядок больший эффект, чем для редких земель, так как $5f$ – электроны взаимодействуют с ядром значительно слабее.

19. Конфигурационное взаимодействие

Если с параметрами F^k , G^k , ζ , вычисленными на хартри-фоковских радиальных функциях, диагонализировать матрицы энергии, включающие электростатическое и спин-орбитальное взаимодействия для какой либо конфигурации атома или иона переходных элементов, то мы получим уровни энергии, не согласующиеся с экспериментально наблюдаемыми на тысячи см^{-1} . Для элементов редких земель это несоответствие будет достигать сотен см^{-1} . Дело, как мы видели на примере иона Cr^{3+} с конфигурацией $3d^3$ в разделе 11 и иона Pr^{3+} с конфигурацией $4f^3$ в разделе 14, не значительно улучшится, если радиальные интегралы рассматривать как варьируемые параметры. Это несоответствие возникает из-за того, что при построении теории было сделано ряд упрощающих допущений: 1) использовалось одноэлектронное приближение; 2) вводилось приближение центрального поля; 3) рассматривалось одно конфигурационное приближение, в котором игнорировалось взаимодействие между различными конфигурациями. Оценить ошибку, вносимую каждым из этих упрощений достаточно трудно. Поэтому просто полагают, что причиной расхождения экспериментальных и теоретических результатов, полученных в одно конфигурационном приближении, является пренебрежение корреляционными эффектами. Величина корреляционной поправки определяется как разность теоретического и экспериментального значений энергии атома (конфигурации, терма, компоненты мультиплета)

$$E^{\text{КОР}} = E^{\text{T}} - E^{\text{Э}}. \quad (19.1)$$

Определение (19.1) позволяет отнести любое отличие теории и эксперимента на корреляционные эффекты.

Общая постановка проблемы по учету корреляции в электронных системах рассматривалась в работах В.А. Фока, О. Синаноглу, Д. Слэтера, П. О. Левдина. Конкретные методы расчета электронной структуры атомов и молекул нашли свое дальнейшее развитие в трудах А.П. Юциса и сотрудников, Б. Джадда, Б. Вайборна, Дж. Рака, Ш. Фрезе-Фишер, В.В. Толмачева.

Наибольшего развития при изучении корреляционных эффектов в атомах и ионах достигли метод неполного разделения переменных, расширенный метод Хартри-Фока, много конфигурационное приближение и метод эффективных операторов. В меньшей степени развиты метод гипер - Хартри-Фока и метод эффективных чисел заполнения.

Далее мы не будем обсуждать все перечисленные методы, а остановимся более или менее подробно лишь на много конфигурационном приближении и методе эффективных операторов. Много конфигурационное приближение используется в тех случаях, когда взаимодействие конфигураций является достаточно сильным, т. е. когда уровни энергии возмущающей конфигурации расположены близко к уровням энергии возмущаемой конфигураций. Если же взаимодействие конфигураций не очень сильно, так что возмущающая конфигурация энергетически хорошо отделена от возмущаемой конфигурации, то целесообразно воспользоваться методом эффективных операторов. Учет взаимодействия конфигураций в теории атомов переходных и редкоземельных элементов позволяет не только объяснять сдвиги уровней энергии, но часто приводит к фундаментальным эффектам в их сверхтонкой структуре, играет очень важную роль в описании интенсивности линий их оптических спектров, а также в понимании их поведения в кристаллических полях. Метод же эффективных операторов в настоящее время очень широко используется для феноменологической интерпретации уровней энергии основных конфигураций ионов переходных и редкоземельных элементов, как свободных, так и входящих в кристаллические основы и подверженных действию внутри кристаллических полей.

19.1. Много конфигурационное приближение

До сих пор, рассматривая волновую функцию атома или иона, мы всегда предполагали, что она является функцией одной конфигурации, т.е. допускали, что расстояния между отдельными конфигурациями достаточно велики, так что можно исследовать порознь конфигурацию за конфигурацией. Тем самым мы ограничивали базис волновых функций, на котором искали решение уравнения Шредингера. Обратимся теперь к вопросу о том, что дает расширение базиса при построении теории атома и рассмотрим

влияние возбужденных конфигураций на положение уровней энергии конфигураций nl^N эквивалентных электронов.

Перейдем от волновых функций одно конфигурационного приближения к много конфигурационной функции вида:

$$|\gamma SL\rangle = \left(\sum_{B, \gamma'} a_B(\gamma' SL)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \sum_{B, \gamma'} a_B(\gamma' SL) |B\gamma' SL\rangle, \quad (19.2)$$

где $|B\gamma' SL\rangle$ - одно конфигурационная волновая функция, а $a_B(\gamma' SL)$ ее вес в много конфигурационном состоянии. Сумма по B является бесконечной, однако можно указать ряд ограничений на входящие в нее одно конфигурационные состояния $|B\gamma' SL\rangle$. Если в гамильтониане атома не учитывать спин-орбитального и более слабых взаимодействий, то все функции $|B\gamma' SL\rangle$ будут иметь одну и ту же четность¹. Вследствие того, что в линейную комбинацию (19.2) входят лишь состояния, связываемые электростатическим взаимодействием электронов H_{EL} , которое является двух частичным оператором, то одно конфигурационные функции будут отличаться друг от друга квантовыми числами не более, чем двух электронов. Кроме того, принимая во внимание структуру матрицы оператора H_{EL} , обсуждавшуюся нами в разделе 5, можно утверждать, что в сумму (19.2) войдут функции только таких конфигураций, которые имеют интересующий нас терм ^{2S+1}L . Состояния основной конфигурации² nl^N ряда (19.2) имеют наибольшие веса $a_A(nl^N \gamma' SL)$, а функции остальных возбужденных конфигураций входят с меньшими коэффициентами. Чем больше значение коэффициентов $a_A(nl^N \gamma' SL)$, тем более справедливым является одно конфигурационное приближение.

¹ Под четностью состояний понимается свойство трансформации волновых функций по отношению к операции пространственной инверсии I . Если функция не меняет знака при действии на нее операции пространственной инверсии, то она называется четной. Если же функция меняет знак, то говорят, что она нечетна. Вследствие того, что при действии операции I на сферическую функцию $Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)$, описывающую угловую часть волновой функции электрона в приближении центрального поля, появляется множитель $(-1)^l$, четность многоэлектронной волновой функции, например конфигурации nl^N , будет определяться величиной $(-1)^{Nl}$.

² Основную конфигурацию будем обозначать буквой A , а возбужденные конфигурации – буквами B , B' и т. д.

Как было показано в работах [32, 33], существует только пять типов возбужденных конфигураций, которые в состоянии изменить схему уровней энергии основной конфигурации nl^N . Это конфигурации с двумя возбужденными электронами:

$$\begin{aligned} 1. \quad & a) nl^{N-2}n''l''^2 \quad \text{и} \quad б) nl^{N-2}n''l''n'''l'''; \\ 2. \quad & a) n'l'^{4l'}nl^{N+2} \quad \text{и} \quad б) n'l'^{4l'+1}n''l'^{4l'+1}nl^{N+2}; \end{aligned} \quad (19.3)$$

и одним возбужденным электроном:

$$\begin{aligned} 3. \quad & n'l'^{4l'+1}nl^Nn''l''; \\ 4. \quad & nl^{N-1}n''l''; \\ 5. \quad & n'l'^{4l'+1}nl^{N+1}. \end{aligned} \quad (19.4)$$

В обозначениях приведенных конфигураций квантовые числа с нечетным количеством штрихов относятся к электронам заполненных оболочек остова, а квантовые числа с четным количеством штрихов – к электронам не занятых оболочек. Конфигурации типов 2, 3, и 5 соответствуют возбуждениям электронов остова, а конфигурации 1 и 4 – возбуждениям активных электронов незаполненных оболочек или частично заполненной оболочки nl^N .

Влияние отдельно взятой возбужденной конфигурации (с $B \neq A$) на уровни энергии основной конфигурации (с $B = A$) можно оценить по формуле:

$$\Delta E_{A\gamma SL} = - \frac{\langle A\gamma SL | H | B\gamma SL \rangle \langle B\gamma SL | H | A\gamma SL \rangle}{(E_{B\gamma SL} - E_{A\gamma SL})}, \quad (19.5)$$

где $\Delta E_{\gamma SL}$ - поправки к энергии терма γSL конфигурации nl^N , $|A\gamma SL\rangle$ и $|B\gamma SL\rangle$ - волновые функции основной и возбужденной конфигураций. Оператор H имеет вид (18.9), а $(E_{B\gamma SL} - E_{A\gamma SL})$ - разность энергии между одноименными термами γSL возбужденной и основной конфигураций¹.

Как следует из (19.5), учет влияния возбужденной конфигурации приводит к уменьшению энергии термов основной конфигурации атома или иона. Обычно поправки для основных термов конфигурации nl^N не так велики и учет возбуждений вида (19.3) - (19.4) приводит к

¹ При записи формулы (19.5) мы допустили, что терм γSL у основной и возбужденной конфигурации встречается только по одному разу. То же самое, ради простоты, будем полагать и далее в разделе 19.1.

сужению всей схемы уровней, что значительно улучшает согласие теории и эксперимента. Наибольший вклад в сдвиги уровней энергии обеспечивают возбужденные конфигурации с главными квантовыми числами n' n''' равными n (так называемые квазивырожденные конфигурации). Большое значение разности энергий ($E_{B\gamma SL} - E_{A\gamma SL}$) компенсируется большим значением числителя в (19.5), так как величина недиагонального матричного элемента $\langle B\gamma SL | H | A\gamma SL \rangle$ определяется перекрыванием радиальных орбиталей основной и возбужденной конфигурации, которое при одном главном квантовом числе является максимальным.

В общем случае невозможно однозначно ответить на вопрос об отношении друг к другу поправок к уровням энергии, обусловленных учетом влияния возбуждения активных nl - электронов или остовных электронов (поляризация остова). Обычно в начале серии редкоземельных или трансурановых элементов поляризация остова является доминирующей. Однако при рассмотрении влияния отдельно взятого возбуждения остовных электронов нельзя утверждать, что соответствующая поправка к энергии терма будет преобладать над поправкой, вносимой возбуждением активных электронов. Поэтому для получения надежных результатов приходится рассматривать влияние всех выше перечисленных типов возбуждений (19.3) - (19.4). Несмотря на то, что роль отдельной конфигурации может быть незначительной, совместный эффект многих конфигураций может оказаться очень большим, благодаря высокой плотности состояний особенно по мере приближения к континууму непрерывного спектра.

Если конфигурационное взаимодействие является сильным и возбуждающие конфигурации энергетически близки к основной конфигурации, то приходится учитывать все возбужденные конфигурации одновременно, т.е. переходить к много конфигурационному приближению. Для диагонального матричного элемента гамильтониана (18.9) будем тогда иметь:

$$\langle \gamma SL | H | \gamma SL \rangle = \sum_B a_B^2 \langle B\gamma SL | H | B\gamma SL \rangle + 2 \sum_{B < B'} a_B a_{B'} \langle B\gamma SL | H | B'\gamma SL \rangle. \quad (19.6)$$

Варьирование этого выражения относительно коэффициентов a_B приводит к системе уравнений:

$$\sum_{B'} a_{B'} \left[\langle B\gamma SL | H | B'\gamma SL \rangle - \delta(B, B') E \right] = 0, \quad (19.7)$$

которая имеет нетривиальное решение при условии, когда детерминант ее превращается в нуль:

$$\begin{vmatrix} \langle A\gamma SL | H | A\gamma SL \rangle - E & \langle A\gamma SL | H | B\gamma SL \rangle & \dots \\ \langle B\gamma SL | H | A\gamma SL \rangle & \langle B\gamma SL | H | B\gamma SL \rangle - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (19.8)$$

Решение уравнения (19.8) позволяет при заданных матричных элементах определить энергии термов γSL в много конфигурационном приближении.

Если не учитывать изменения электронных орбиталей при переходе от одно к много конфигурационной волновой функции, то основная задача заключается в выборе возбуждений, дающих наибольший вклад в энергию термов основной конфигурации и вычислении необходимых матричных элементов. Недиагональные по конфигурациям матричные элементы операторов H_T кинетической и H_P потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром в большинстве случаев равны нулю, поэтому требуется вычислять матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия электронов H_{EL} . Методы вычисления матричных элементов этого взаимодействия в пределах одной конфигурации обсуждались в разделе 17.3. Дополнительно придется рассмотреть ситуацию конфигурации, имеющей три незаполненные оболочки. Сделать это можно в соответствии с общей схемой вычисления матричных элементов сложных конфигураций, изложенной в работе [16]. Методами, обсуждаемыми в этой же работе, можно воспользоваться и для вычисления не диагональных меж-конфигурационных матричных элементов, связывающих основную nl^N и все возбужденные конфигурации. В качестве примера приведем здесь выражение для недиагонального матричного элемента оператора H_{EL} , связывающего конфигурации nl^N и $nl^{N-2}n''l''n'''l'''$ [34]:

$$\begin{aligned} \langle nl^N \gamma SL \| H_{EL} \| nl^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, n'' l'' n''' l''', \gamma SL \rangle &= [N(N-1)]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_k \left[\langle l \| C^{(k)} \| l'' \rangle \langle l \| C^{(k)} \| l''' \rangle R^k(nl n'' l'', nl n''' l''') \times \right. \\ &\left. \times \sum_{S_2 L_2} (-1)^{L_2} \langle nl^N \gamma SL \| nl^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, \gamma SL \rangle \begin{Bmatrix} l & l & L_2 \\ l'' & l''' & k \end{Bmatrix} \right], \quad (19.9) \end{aligned}$$

где $\gamma'S'L'$ - состояние конфигурации nl^{N-2} , $\langle nl^N \gamma SL \parallel nl^{N-2} \gamma_1 S_1 L_1, l^2 S_2 L_2, \gamma SL \rangle$ - двух частичные генеалогические коэффициенты, определенные в разделе 16.3, а $R^k(nln''l'', nln'''l''')$ - радиальные интегралы (9.17).

После получения выражений для недиагональных матричных элементов всех типов возбуждений системы уравнений (19.7), можно отказаться от сделанного выше упрощения, и считать неопределенными одноэлектронные орбитали всех конфигураций. Тогда варьирование выражения (19.6) относительно одноэлектронных радиальных волновых функций $P_{nl}(r)$ и коэффициентов $a_B(\gamma'SL)$ в волновой функции (19.2) приведет к системе интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока в много конфигурационном приближении, которые также называются уравнениями Хартри-Фока-Юциса.

Решение уравнений Хартри-Фока в много конфигурационном приближении для конфигурации nl^N при учете нескольких возбуждений очень сложная задача, поскольку при последовательном подходе должны рассматриваться все конфигурации, дающие вклад в определитель (19.8). Получаемая в этом случае система включает огромное число уравнений, так как из общих соображений ограничить размерность матрицы (19.7) невозможно, как невозможно в общем случае, не проводя расчетов, точно определить влияние отдельной конфигурации. Уменьшение порядка определителя достигается пренебрежением недиагональными матричными элементами и сведением матрицы к квазидиагональному виду. Если при этом, отказаться от независимого варьирования радиальных волновых функций возбужденных электронов, и использовать один набор радиальных орбиталей для основной nl^N и возбужденных конфигураций, то много конфигурационное приближение превращается в свой упрощенный вариант, называемый методом наложения конфигураций. Основная часть результатов по учету влияния корреляций на положение уровней энергии ионов редкоземельных и трансурановых элементов получена именно методом наложения конфигураций [34].

Если не ставить себе цель рассчитывать схемы уровней атомов и ионов *ab initio*, а пытаться, насколько это возможно, достаточно точно интерпретировать экспериментально наблюдаемые уровни энергии

основных конфигураций, то для учета корреляций электронов можно воспользоваться методом эффективных операторов, получившим в последнее время широкое распространение. Метод эффективных операторов обладает тем преимуществом, что при его использовании не требуется увеличения размерности матрицы энергии, а достаточно введения нескольких дополнительных параметров, и он оказывается особенно плодотворным в тех случаях, когда взаимодействие конфигураций является сравнительно слабым.

19.2. Эффективные операторы коррелированного кулоновского взаимодействия электронов

Введение эффективных операторов базируется на использовании теории возмущений. В этом случае гамильтониан (18.9):

$$H = H_T + H_P + H_{EL} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}},$$

который используется при расчетах атомных структур методом Хартри-Фока, заменяется суммой операторов:

$$H = H' + V, \quad (19.10)$$

где H' определен в (1.4)

$$H' = -\sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + U(r_i) \right],$$

а V имеет вид (2.1):

$$V = H - H' = \sum_i \left[-\frac{Z}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (19.11)$$

и рассматривается в качестве возмущения. Такое разбиение гамильтониана соответствует приближению центрального поля, и использовалось нами в разделе 1. Разделение оператора H на сумму вида (19.10) являлось формальным и расчеты по теории возмущений не проводились¹. Теперь последовательно будем рассматривать

¹ Первый член в правой части выражения (19.11) представляет собой сумму потенциалов центрального поля, создаваемого только электростатическим взаимодействием электронов, поэтому в дальнейшем мы его будем обозначать как $-\sum_i U_{EL}(r_i)$. В связи с

этим, весь оператор возмущения V является нецентральной частью кулоновского взаимодействия электронов и его целесообразно обозначить как H_{EL}^{NC} .

результаты расчета уровней энергии атома в различных порядках теории возмущений.

Влияние возмущения в первом порядке легко учесть, проводя диагонализацию матрицы оператора V_1 ¹:

$$\begin{aligned} & \langle nl^N \gamma SL | V_1 | nl^N \gamma' SL \rangle = \\ & = \delta(SL, S'L') \left\{ \sum_{k=0}^{2l} f_k(nl^N \gamma SL, nl^N \gamma' SL) F^k(nl, nl) - \right. \\ & \quad \left. - \left\langle nl^N \gamma SL \left| \sum_i [U_{EL}(r_i)] \right| nl^N \gamma' SL \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (19.12)$$

Первый член в правой части выражения (19.12) представляет собой матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов H_{EL} , вычисленные нами в разделе 17 (см. формулу (17.22)). Второе слагаемое дает изменение энергии центра тяжести конфигурации полученной в нулевом приближении, т. е. на функциях, являющихся собственными функциями операторов полного спинового и орбитального моментов атома.

Во втором порядке теории возмущений влияние конкретного состояния $|B\gamma''SL\rangle$ возбужденной конфигурации B на уровни энергии конфигурации nl^N можно учесть, добавляя к каждому матричному элементу (19.12) дополнительную поправку вида:

$$\langle A\gamma SL | V_2 | A\gamma' SL \rangle = - \frac{\langle A\gamma SL | H_{EL}^{NC} | B\gamma''SL \rangle \langle B\gamma''SL | H_{EL}^{NC} | A\gamma' SL \rangle}{\Delta E_{B\gamma''}}, \quad (19.13)$$

где $\Delta E_{B\gamma''}$ - энергия состояния $|B\gamma''SL\rangle$ по отношению к энергии центра тяжести конфигурации nl^N . В общем случае при наличии у конфигурации B нескольких термов SL добавляемая ими поправка будет определяться суммой:

$$\langle A\gamma SL | V_2 | A\gamma' SL \rangle = - \sum_{\gamma''} \frac{\langle A\gamma SL | H_{EL}^{NC} | B\gamma''SL \rangle \langle B\gamma''SL | H_{EL}^{NC} | A\gamma' SL \rangle}{\Delta E_{B\gamma''}}. \quad (19.14)$$

Допустив далее, что для всей совокупности возбужденных состояний значения относительных энергии $\Delta E_{B\gamma''}$ очень велики по сравнению с

¹ Индекс k снизу у оператора V_k мы будем использовать для обозначения эффективного оператора, представляющего оператор V в k -ом порядке теории возмущений.

разностями энергии термов возбужденной конфигурации, разумным будет положить, что возбужденная конфигурация вырождена. С таким допущением равенство (19.14) может быть записано в виде:

$$\langle A\gamma SL | V_2 | A'\gamma' SL \rangle = -\frac{1}{\Delta E_B} \sum_{\gamma''} \langle A\gamma SL | H_{\text{EL}}^{\text{NC}} | B\gamma'' SL \rangle \langle B\gamma'' SL | H_{\text{EL}}^{\text{NC}} | A'\gamma' SL \rangle, \quad (19.15)$$

где ΔE_B - средний энергетический интервал между конфигурациями B и nl^N .

В развернутом виде матричные элементы $\langle A\gamma SL | H_{\text{EL}}^{\text{NC}} | B\gamma'' SL \rangle$ очень громоздки, поскольку содержат сложные генеалогические коэффициенты и зависят от большого числа квантовых чисел, подробно описывающих состояния $\langle A\gamma SL |$ и $| B\gamma'' SL \rangle$.

Полученное выражение было детально проанализировано Раньяк и Вайборном в работе [32], где они выполнили суммирование по промежуточным состояниям $| B\gamma'' SL \rangle$ с использованием алгебры тензорных операторов и nj -символов. Однако несколько позже, в работе [33], Рака и Штейн показали, как избавиться от большой части математических вычислений, и получили те же результаты, что и в работе [32], исправив несколько допущенных там неточностей. Эти авторы проблему преобразования произведения матричных элементов свели к преобразованию произведения операторов. Для этой цели они использовали процедуру “урезания” (curtail) оператора $H_{\text{EL}}^{\text{NC}}$: в первом множителе суммы (19.15) оператор $H_{\text{EL}}^{\text{NC}}$ заменили “урезанным” оператором $h_{\text{EL}}^{\text{NC}}$ матричные элементы $\langle A'\gamma SL | h_{\text{EL}}^{\text{NC}} | B'\gamma'' SL \rangle$ которого равны матричным элементам $\langle A\gamma SL | H_{\text{EL}}^{\text{NC}} | B\gamma'' SL \rangle$ если $A' = A$ и $B' = B$ в противном случае эти элементы превращаются в нуль. Во втором множителе суммы они ввели аналогичный “урезанный” оператор $\tilde{h}_{\text{EL}}^{\text{NC}}$. После такой замены стало возможным записать выражение (19.15) в виде:

$$\langle A\gamma SL | V_2 | A'\gamma' SL \rangle = -\frac{1}{\Delta E_B} \sum_{B'\gamma''} \langle A\gamma SL | h_{\text{EL}}^{\text{NC}} | B'\gamma'' SL \rangle \langle B'\gamma'' SL | \tilde{h}_{\text{EL}}^{\text{NC}} | A'\gamma' SL \rangle, \quad (19.16)$$

в котором суммирование по $B'\gamma''$ уже не ограничено состояниями только конфигурации B , а может быть распространено на все состояния системы. Но тогда сумма произведения матричных

элементов может быть представлена в виде матричного элемента произведения операторов

$$\langle A\gamma SL | V_2 | A\gamma' SL \rangle = -\frac{1}{\Delta E_B} \langle A\gamma SL | h_{EL}^{NC} \tilde{h}_{EL}^{NC} | A\gamma' SL \rangle, \quad (19.17)$$

и поправку второго порядка можно записать просто в виде эффективного взаимодействия

$$V_2 = \frac{1}{\Delta E_B} h_{EL}^{NC} \tilde{h}_{EL}^{NC} \quad (19.18)$$

без какого-либо суммирования по промежуточным состояниям. Оператор этого взаимодействия функционирует в пространстве состояний основной конфигурации nl^N .

Подробный анализ, проведенный в обеих работах, показал, что для каждого из пяти типов возмущающих конфигураций (19.3) - (19.4) эффективный оператор имеет различный конкретный вид. Рассмотрим, например, следуя [33], процедуру получения эффективного оператора в случае возмущения, производимого конфигурацией типа 1. а) $nl^{N-2}n''l''^2$ с возбуждением двух электронов, переходящих с частично заполненной оболочки nl^N на не занятую внешнюю оболочку $n''l''^2$.

Если определить единичные одно $u^{(k)}$ и двух оболочечные $z^{(k)}$ и $z^{(k)T}$ тензорные операторы как тензорные операторы порядка k , чьи отличные от нуля приведенные матричные элементы имеют значения¹:

$$\langle nl \| u^{(k)} \| nl \rangle = \langle nl \| z^{(k)} \| n''l'' \rangle = \langle n''l'' \| z^{(k)T} \| nl \rangle = 1, \quad (19.19)$$

а также ввести, следуя [32], две величины:

$$X(k; l_a l_b, l_c l_d) = \langle l_a \| C^{(k)} \| l_c \rangle \langle l_b \| C^{(k)} \| l_d \rangle R^k(l_a l_b, l_c l_d) \quad (19.20)$$

и

$$P(kk'; l_a l_b, l_c l_d) = X(k; l_a l_b, l_c l_d) X(k'; l_a l_b, l_c l_d) / \Delta E, \quad (19.21)$$

то операторы h_{EL}^{NC} и \tilde{h}_{EL}^{NC} можно будет записать как:

¹ Как было отмечено Джаддом [35], двух оболочечные операторы $z^{(k)}$, связывающие одноэлектронные состояния с разными квантовыми числами nl , эквивалентны тензорным произведениям полевых операторов рождения и уничтожения электронов. Им также было показано, что эффективные операторы, описывающие конфигурационное взаимодействие, более просто могут быть получены с использованием аппарата вторичного квантования.

$$h_{\text{EL}}^{\text{NC}} = \sum_k X(k; ll, l''l'') \sum_{j>i} (z_i^{(k)} \cdot z_j^{(k)}), \quad (19.22a)$$

$$\tilde{h}_{\text{EL}}^{\text{NC}} = \sum_{k'} X(k'; ll, l''l'') \sum_{s>r} (z_r^{(k')T} \cdot z_s^{(k')T}), \quad (19.22б)$$

и эффективный оператор (19.18) приобретает вид:

$$V_2^{1a} = - \sum_{kk'} P(kk'; ll, l''l'') \sum_{j>i} \sum_{s>r} (z_i^{(k)} \cdot z_j^{(k)}) (z_r^{(k')T} \cdot z_s^{(k')T}). \quad (19.23)$$

Произведение операторов $(z_i^{(k)} \cdot z_j^{(k)})$ действует на состояния электронов с номерами i и j , находящихся в оболочке l'' . Но электронов оболочки l'' у конфигурация l^N нет, поэтому весь оператор (19.23) может дать не исчезающий вклад в матричные элементы (19.17) только в том случае, если такие электроны i и j все же появятся в оболочке l'' , т.е. будут на нее как бы перенесены из оболочки l^N , действием на состояния последней оператора $(z_r^{(k')T} \cdot z_s^{(k')T})$. Это означает, что мы получим отличный от нуля результат только в том случае, когда у оператора (19.23) в суммировании по r и по s номер электрона r будет совпадать с номером i и номер s будет совпадать с номером j . В таком случае, для оператора V_2^{1a} будем иметь:

$$V_2^{1a} = - \sum_{kk'} P(kk'; ll, l''l'') \sum_{j>i} (z_i^{(k)} \cdot z_j^{(k)}) (z_i^{(k')T} \cdot z_j^{(k')T}). \quad (19.24)$$

Это выражение уже свидетельствует о том, что эффективное взаимодействие является оператором двух частичного типа, но его вид можно еще более упростить, если изменить порядок связи четырех тензорных операторов в произведении их парных скалярных произведений. Сделать это можно, посредством тождества¹:

$$\begin{aligned} & (A^{(k)} \cdot B^{(k)}) (C^{(k')} \cdot D^{(k')}) = \\ & = (-1)^{k+k'} \sum_t (-1)^t \left(\{A^{(k)} C^{(k')}\}^{(t)} \cdot \{B^{(k)} D^{(k')}\}^{(t)} \right), \end{aligned} \quad (19.25)$$

которое нетрудно получить, воспользовавшись определением смешанных тензорных операторов, частным выражением $9j$ -символа (12.39) и коммутативностью операторов $B^{(k)}$ и $C^{(k')}$. Применяя соотношение (13.30) с определением операторов (19.19), матричные

¹ Напомним, что фазы тензорных операторов мы выбираем в соответствие с выбором фаз в книге Кондона и Шортли.

элементы образовавшихся смешанных тензорных операторов $\{z^{(k)} z^{(k')T}\}^{(t)}$ можно свести к виду:

$$\left\langle l \left\| \left\{ z^{(k)} z^{(k')T} \right\}^{(t)} \right\| l \right\rangle = (-1)^t [t]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} k & k' & t \\ l & l & l'' \end{matrix} \right\} \left\langle l \left\| u^{(t)} \right\| l \right\rangle. \quad (19.26)$$

После выполнения всех преобразований для оператора (19.24) найдем¹:

$$V_2^{1a} = - \sum_{kk'} P(kk'; ll, l''l'') \sum_t (-1)^t [t] \left\{ \begin{matrix} k & k' & t \\ l & l & l'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & t \\ l & l & l'' \end{matrix} \right\} \sum_{j>i} (u_i^{(t)} \cdot u_j^{(t)}). \quad (19.27)$$

Если далее, следуя [32], ввести величины:

$$M(t; l_a l_b, l_c l_d) = \sum_{kk'} \left\{ \begin{matrix} k & k' & t \\ l_a & l_b & l_c \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & t \\ l_a & l_b & l_d \end{matrix} \right\} P(kk'; l_a l_b, l_c l_d), \quad (19.28)$$

то окончательно эффективный оператор V_2^{1a} приобретет вид:

$$V_2^{1a} = - \sum_t (-1)^t [t] M(t; ll, l''l'') \sum_{j>i} (u_i^{(t)} \cdot u_j^{(t)}). \quad (19.29)$$

Проводя аналогичные вычисления, нетрудно показать [33], что эффективный оператор в случае возмущения, производимого конфигурацией типа 1. б) $nl^{N-2}n''l''n'''l'''$ с возбуждением двух электронов, переходящих с частично заполненной оболочки nl^N на две не занятые внешние оболочки $n''l''$ и $n'''l'''$, будет иметь вид:

$$V_2^{1b} = -2 \sum_t (-1)^t [t] M(t; ll, l''l''') \sum_{j>i} (u_i^{(t)} \cdot u_j^{(t)}). \quad (19.30)$$

Получение эффективного оператора для возмущений, производимых другими типами конфигураций, требует более длинных вычислений и приводит к появлению двух частичных и трех частичных эффективных взаимодействий, а также к сдвигам как целого всей основной конфигурации.

Полное выражение оператора H_{CI} (CI-сокращение слов “configuration interaction”), учитывающего влияние всех типов возмущающих конфигураций, может быть представлено в виде:

¹ При записи этого выражения было принято во внимание то, что сумма $k + k'$ всегда четна.

$$\begin{aligned}
H_{\text{CI}} = & - \sum_{t=0}^{2l-1} P(t) \sum_{j>i}^N \left(u_i^{(t)} \cdot u_j^{(t)} \right) - \\
& - \sum_{k,k',k''>0} P(k,k',l') [k''] \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l & l & l' \end{matrix} \right\} \left(\left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\}^{(k')} \cdot U^{(k')} \right) + \\
& + \sum_{k,k',k''>0} P'(k,k',l') [k''] (-1)^{k''} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l & l & l' \end{matrix} \right\} \left(\left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\}^{(k')} \cdot U^{(k')} \right),
\end{aligned} \quad (19.31)$$

где величины $P(t)$, $P(k,k',l')$ и $P'(k,k',l')$ выражаются через введенные выше $X(k;l_a l_b, l_c l_d)$, $P(kk'; l_a l_b, l_c l_d)$, $M(t; l_a l_b, l_c l_d)$ и зависят от радиальных интегралов, среднего энергетического интервала ΔE_B между конфигурациями B и nl^N и одноэлектронных квантовых чисел. Величины $U^{(k)}$ - многоэлектронные единичные орбитальные неприводимые тензорные операторы, определенные равенством (13.41). Слагаемые, содержащие суммы двухэлектронных операторов вида $\sum_{j>i} (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)})$, появляются за счет эффектов всех двух

электронных и некоторых одноэлектронных возбуждений. Учет конфигураций с возбуждением одного электрона (19.4), либо из остова, либо из незаполненной оболочки nl^N , приводит к эффективному трех частичному взаимодействию с операторами вида $\left(\left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\}^{(k')} \cdot U^{(k')} \right)$. В суммах по k , k' и k'' величины k и k' ограничены только четными значениями, в то время как, ранг k'' может быть как четным, так может принимать и нечетные значения.

Первый член выражения (19.31) по своему виду похож на оператор электростатического взаимодействия электронов, однако сумма по t содержит сейчас, как четные, так и нечетные слагаемые. Часть слагаемых с четными значениями t имеет точно такой же вид (14.3а), что и оператор электростатического взаимодействия электронов конфигурации nl^N

$$\begin{aligned}
H_{\text{EL}} = & \sum_{k(\text{четн.})} \left\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l \right\rangle^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{j>i} (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) \Rightarrow \\
\Rightarrow & \sum_{k(\text{четн.})}^{2l} f_k(nl^N \gamma SL, nl^N \gamma' SL) F^k(nl, nl).
\end{aligned}$$

Стоящие здесь коэффициенты $f_k(nl^N \gamma SL, nl^N \gamma' SL)$ перед радиальными интегралами $F^k(nl, nl)$ являются матричными элементами

$$f_k = \left\langle nl^N \gamma SL \left| \left\langle l \left\| C^{(k)} \right\| l \right\rangle^2 \sum_{j>i} (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) \right| nl^N \gamma' SL \right\rangle \quad (19.32)$$

такого же оператора, который фигурирует в первом члене выражения (19.31). Следовательно, часть его, с четными значениями t , может быть представлена как:

$$- \sum_{t(\text{четн.})} P(t) \sum_{j>i}^N (u_i^{(t)} \cdot u_j^{(t)}) \Rightarrow - \sum_{t(\text{четн.})} f(t) F^t. \quad (19.33)$$

Таким образом, поправки к матричным элементам (19.12), обусловленные этим оператором, будут пропорциональны коэффициентам перед радиальными интегралами $F^t(nl, nl)$, и его роль сведется просто к уменьшению их на величины $f(t)$. Степень этого уменьшения будет зависеть от типа интеграла и конкретного вида возбуждающей конфигурации.

Оставшаяся часть суммы первого члена выражения (19.31) с нечетными слагаемыми также может быть преобразована к более удобному виду. В работе [32] для случая конфигураций, содержащих на незаполненной оболочке f -электроны, с использованием свойств операторов Казимира непрерывных групп было показано, что ее можно представить в виде эквивалентного выражения¹:

$$\begin{aligned} & - \sum_{t(i \rightarrow a \rightarrow o i)} P(t) \sum_{j>i}^N (u_i^{(t)} \cdot u_j^{(t)}) \Rightarrow \\ & \Rightarrow \delta(\gamma, \gamma') [\alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \delta], \end{aligned} \quad (19.34)$$

где L - величина орбитального момента атома, $G(G_2)$ и $G(R_7)$ - собственные значения операторов Казимира групп G_2 и R_7 соответственно².

Величины α , β , γ и δ являются новыми коэффициентами, выражающимися в виде линейных комбинаций параметров $P(t)$.

¹ Такое представление оказывается возможным вследствие того, что операторы Казимира групп G_2 и R_7 выражаются через суммы скалярных произведений тензорных операторов нечетных рангов.

² В случае конфигураций nd^N третий член в выражении (19.34) отсутствует, а во втором - собственные значения оператора Казимира группы G_2 заменяются на собственные значения оператора Казимира группы R_5 . Для конфигураций np^N в выражении (19.34) остается только одно слагаемое с оператором $\alpha L(L+1)$.

Параметр δ дает общий сдвиг всех термов конфигурации nf^N на одну и ту же величину, как делает это и слагаемое с $t = 0$ оператора (19.33), поэтому, если интересоваться структурой конфигурации, то в общем выражении гамильтониана (19.31) оба эти слагаемые можно опустить. Более того, весь оператор (19.33), приводящий, по существу, к экранированию слэтеровских интегралов $F_t(nl, nl)$, при рассмотрении последних в качестве варьируемых параметров, в эффективном гамильтониане можно вообще не писать. Оставшиеся от первого члена слагаемые объединяются в один оператор, который в настоящее время принято называть гамильтонианом “линейной теории конфигурационного взаимодействия”

$$H_{LCI} = \delta(\gamma, \gamma') [\alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7)] \quad (19.35)$$

в соответствии с работой Бэчера и Гоудсмита [36], в которой они высказали мнение, что большинство эффектов конфигурационного взаимодействия, учитываемых во втором порядке теории возмущений, могут быть представлены линейно. В самом деле, весь оператор (19.35) является линейной комбинацией скалярных произведений вида:

$$\sum_{j>i} (u_i^{(1)} \cdot u_j^{(1)}), \quad \sum_{j>i} (u_i^{(3)} \cdot u_j^{(3)}), \quad \sum_{j>i} (u_i^{(5)} \cdot u_j^{(5)}).$$

Таким образом, в линейной теории конфигурационного взаимодействия к гамильтониану электростатического взаимодействия электронов в конфигурациях nl^N с $(l+1)$ параметрами добавляются еще l эффективных двух частичных скалярных операторов.

Второй и третий члены гамильтониана (19.31), представляют собой эффективные “нелинейные” трех частичные взаимодействия, которые учитывают эффекты одно электронных возбуждений. Второй член появляется при учете конфигурации с возбуждением одного электрона из незаполненной оболочки nl^N , в то время как, третий член обязан своим происхождением взаимодействию с конфигурацией с возбуждением одного электрона из заполненной оболочки на оболочку nl^N . Эти трех частичные слагаемые могут быть, также упрощены, если принять во внимание тот факт, что для нечетного значения суммы $k + k' + k''$ тройное скалярное произведение:

$$\left\{ \left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\} U^{(k')} \right\}^{(0)} = (-1)^{k'} [k']^{-\frac{1}{2}} \left(\left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\}^{(k')} \cdot U^{(k')} \right) =$$

$$= \sum_{q,q',q''} \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ q & q' & q'' \end{pmatrix} U_q^{(k)} U_{q'}^{(k')} U_{q''}^{(k'')} = (U^{(k)} \cdot U^{(k')} \cdot U^{(k'')}) \quad (19.36)$$

антисимметрично относительно перестановки рангов операторов. Однако, в выражении (19.31), в силу того, что присутствующие перед ними множители $P(kk'; ll', ll'')$ ¹ симметричны относительно рангов k и k' , такие операторы всегда появляются парами:

$$\left\{ \left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\} U^{(k')} \right\}^{(0)} + \left\{ \left\{ U^{(k')} U^{(k'')} \right\} U^{(k)} \right\}^{(0)}. \quad (19.37)$$

Если бы операторы $U^{(k)}$ коммутировали между собой, то в случае нечетных k'' эти пары давали бы нулевой вклад, но операторы не являются коммутирующими и вклад их не исчезает. В таком случае, можно показать [33], что для нечетных значений k'' выражение (19.37) сводится к виду:

$$2 \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ l & l & l \end{Bmatrix} \left[(U^{(k)} \cdot U^{(k)}) + (U^{(k')} \cdot U^{(k')}) + (U^{(k'')} \cdot U^{(k'')}) \right]. \quad (19.38)$$

Отсюда следует, что для нечетных k'' трех частичные операторы второй и третьей частей выражения (19.31) превращаются в двух частичные, и их вклад может быть включен в слагаемые первого члена выражения (19.31), т.е. они волеются в гамильтониан (19.35) линейной теории конфигурационного взаимодействия.

Оставшиеся слагаемые второй и третьей частей выражения (19.31) могут быть объединены и представлены в виде:

$$\sum_{k,k',k'' \text{ (все четны и } > 0)} \mathcal{P}(k,k',l')[k''] \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \left(\left\{ U^{(k)} U^{(k'')} \right\}^{(k')} \cdot U^{(k')} \right), \quad (19.39)$$

где:

$$\mathcal{P}(k,k',l') = P'(k,k',l') - P(k,k',l'). \quad (19.40)$$

Следует, однако, заметить, что, в силу многоэлектронности операторов $U^{(k)}$, выражение (19.39) все еще содержит слагаемые, которые являются двух частичными взаимодействиями. Если такие двух частичные члены отделить и опять объединить с операторами первой части выражения (19.31), то оставшиеся операторы истинно трех частичного взаимодействия могут быть переписаны в виде:

¹ Обратим внимание на то, что l' используется теперь для обозначения квантовых чисел как электронов остовных заполненных, так и внешних незаполненных оболочек.

$$\sum_{h \neq i \neq j} \left(\{u_h^{(k)} u_i^{(k'')} \}^{(k')} \cdot u_j^{(k')} \right) = \sum_{h \neq i \neq j} \sum_{q, q', q''} \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ q & q' & q'' \end{pmatrix} u_q^{(k)}(h) u_{q'}^{(k')}(i) u_{q''}^{(k'')}(j), \quad (19.41)$$

где $u_h^{(k)}, \dots$ - одно электронные операторы, ранги которых k, k' и k'' могут принимать теперь только четные, не равные нулю значения. Тройное скалярное произведение этих операторов полностью симметрично относительно перестановок между собой всех рангов k, k' и k'' . Таким образом, для конфигураций nf^N в полный набор всех трех частичных операторов войдут операторы со следующими десятью возможными комбинациями величин k, k' и k'' : (222), (422), (442), (444), (644), (664), (666), (622), (662), (642)¹. Для конфигураций d -электронов число возможных триад $(kk'k'')$ полного набора уменьшится до четырех: (222), (422), (442), (444). Параметры, с которыми эти операторы будут представлены в гамильтониане (19.39), будут сложными функциями рангов k, k', k'' , момента l' и вводившихся ранее величин, и их вычисление из первых принципов для конкретных возбуждающих конфигураций становится очень сложной задачей. При этом нужно иметь в виду, что при стремлении найти как можно более точные их значения, придется учитывать вклады многих конфигураций, поскольку угловые части вычисляемых поправок не зависят от главных и орбитальных квантовых чисел $n'l'$ возбуждаемых электронов. К тому же, следует добавить, что в этих параметрах, определяемых из экспериментальных данных, будут, разумеется, наряду с вкладами связанных состояний, присутствовать также и вклады состояний непрерывного спектра. В таком случае, становится очень призрачной надежда на то, чтобы достичь согласия между экспериментально определяемыми значениями параметров и их значениями, вычисляемыми с использованием хартри-фоковских волновых радиальных функций.

В связи со сказанным, важной становится проблема правильного и наиболее рационального вычисления матричных элементов на угловых частях эффективных операторов. Что же касается радиальных множителей, то представляется разумным рассматривать их как параметры, которые целесообразнее всего определять из сравнения теории с экспериментом. И если для операторов двухэлектронного

¹ Оператор с триадой (622) следует сразу исключить, так как для входящего в него $3j$ -символа не выполняется условие треугольника по рангам k, k' и k'' .

типа вычисление матричных элементов гамильтониана (19.35) линейной теории конфигурационного взаимодействия с использованием операторов Казимира является достаточно простой процедурой, то для трех частичных операторов гамильтониана (19.39) из-за присутствия в их $6j$ -символе аргумента l' сделать это оказывается гораздо труднее.

Вопрос об использовании операторов (19.41) для представления трех частичных слагаемых гамильтониана коррелированного электростатического взаимодействия электронов подробно анализировался Джаддом [37] с симметричной точки зрения для конфигураций f - и Фенелем [38] для конфигураций d -электронов. С использованием аппарата вторичного квантования и теории непрерывных групп в работе [37] было показано, что вместо операторов (19.41) целесообразно ввести их линейные комбинации – новые операторы t_k , существенным преимуществом которых является то, что вместо девяти, достаточно будет использовать только шесть: t_2 , t_3 , t_4 , t_6 , t_7 и t_8 , поскольку матричные элементы оператора t_1 диагональны относительно всех квантовых чисел, элементы оператора t_9 все равны нулю, а эффекты оператора t_5 поглощаются обычным гамильтонианом кулоновского взаимодействия электронов. Аналогичные аргументы привели автора работы [38] к выводу о том, что в конфигурациях nd^N эффективные трех частичные взаимодействия могут быть представлены всего двумя операторами t_2 и t_3 . В этих же работах были вычислены на угловых функциях матричные элементы операторов t_k для конфигураций f^3 и d^3 соответственно. Из этих элементов по цепочке могут быть найдены необходимые элементы и для конфигураций с большим числом электронов.

Полученный таким образом гамильтониан

$$H_{\text{NLCl}} = T^2 t_2 + T^3 t_3 + T^4 t_4 + T^6 t_6 + T^7 t_7 + T^8 t_8 \quad (19.42)$$

в настоящее время широко используется для интерпретации положений уровней энергии основных конфигураций ионов редкоземельных элементов, и называется гамильтонианом “нелинейной теории конфигурационного взаимодействия”. Величины T^k называются ее радиальными параметрами и являются сложными выражениями радиальных интегралов, nj -символов, энергетических

интервалов до возбуждающих конфигураций и приведенных матричных элементов операторов сферических функций. В большинстве случаев они не вычисляются, а рассматриваются как варьируемые параметры и определяются из сравнения теории с экспериментом.

В заключение следует заметить, что развитый в цитированных в этом разделе работах метод эффективных операторов кулоновского взаимодействия электронов, не ограничен случаем только основных конфигураций nl^N эквивалентных электронов, а может быть применен к любым конфигурациям и любым взаимодействиям. К настоящему времени такие операторы получены и для спин-орбитального взаимодействия.

19.3. Эффективные операторы коррелированного спин-орбитального взаимодействия электронов

Включение в матрицы энергии конфигураций nl^N гамильтонианов H_{LCI} линейной и $H_{NL CI}$ нелинейной теории конфигурационного взаимодействия позволило уменьшить среднеквадратичную ошибку σ (11.7) теоретического описания экспериментальных уровней энергии до нескольких десятков см^{-1} . Остающиеся несоответствия, как уже отмечалось, часто относят к игнорированию магнитных взаимодействий и поэтому для улучшения ситуации возникает необходимость их включения в полный гамильтониан многоэлектронного атома. Об этом уже шла речь в разделе 14, где сообщалось, что магнитные взаимодействия носят релятивистский характер и даются уравнением Брейта [19], которое в нерелятивистском пределе разбивается на операторы, допускающие простую физическую интерпретацию. Те из них, которые не зависят от спинов электронов (такие как взаимодействие орбита-орбита, учитывающее эффекты запаздывания электромагнитного поля, вызванного электроном, оператор, учитывающий релятивистский эффект зависимости массы электронов от скорости), поглощаются параметрами электростатического взаимодействия (реального и эффективного, включающего и аддитивные константы) уже представлены в гамильтониане. К этой категории также относится и контактное взаимодействие спинов электронов, которое диагонально по отношению к полному спиновому моменту атома. Операторы, которые не входят в уже представленные члены гамильтониана, все

зависят от спинов электронов. Таковыми являются спин-спиновые H_{SS} и спин-чужая орбита H_{SOO} взаимодействия, которые соответственно представляют взаимодействие между магнитными дипольными моментами электронов и между дипольным моментом одного электрона и орбитальным движением другого.

До сих пор в качестве оператора возмущения, ответственного за смешивание конфигураций, рассматривалась нецентральная часть кулоновского взаимодействия электронов H_{EL}^{NC} . Сейчас, если мы собираемся учитывать магнитные взаимодействия $H_{SS} + H_{SOO}$, и добавим их к возмущению, то необходимо будет матричные элементы $\langle l^N \gamma SLJ | H_{SS} + H_{SOO} | l^N \gamma' S' L' J \rangle$, взятые на состояниях основной конфигурации, дополнять поправками второго порядка, обусловленными влиянием возбуждающих конфигураций:

$$-\frac{1}{\Delta E_B} \sum_{B\gamma''} \langle A\gamma SLJ | H_{EL}^{NC} | B\gamma'' S'' L'' J \rangle \langle B\gamma'' S'' L'' J | H_{SS} + H_{SOO} | A\gamma' S' L' J \rangle - \\ -\frac{1}{\Delta E_B} \sum_{B\gamma''} \langle A\gamma SLJ | H_{SS} + H_{SOO} | B\gamma'' S'' L'' J \rangle \langle B\gamma'' S'' L'' J | H_{EL}^{NC} | A\gamma' S' L' J \rangle.$$

Однако, как было показано в работах [39-43], существуют более важные поправки, которые приводят к так называемому “электростатически коррелированному спин-орбитальному взаимодействию” электронов H_{ELSO} :

$$\langle A\gamma SLJ | H_{ELSO} | A\gamma' S' L' J \rangle = \\ = -\frac{1}{\Delta E_B} \sum_{B\gamma''} \langle A\gamma SLJ | H_{EL}^{NC} | B\gamma'' S'' L'' J \rangle \langle B\gamma'' S'' L'' J | H_{SO} | A\gamma' S' L' J \rangle - \quad (19.43) \\ -\frac{1}{\Delta E_B} \sum_{B\gamma''} \langle A\gamma SLJ | H_{SO} | B\gamma'' S'' L'' J \rangle \langle B\gamma'' S'' L'' J | H_{EL}^{NC} | A\gamma' S' L' J \rangle.$$

Важность этого взаимодействия обусловлена тем, что его эффективный оператор H_{ELSO} обладает свойствами, очень похожими на свойства оператора H_{SOO} . В частности, он выражается через скалярные двухэлектронные операторы с рангами единица, как в спиновом, так и в орбитальном пространстве. Кроме того, комбинированные эффекты обычного спин-орбитального и кулоновского взаимодействий могут оказаться достаточными для того, чтобы конкурировать с энергетическим знаменателем ΔE_B и, таким

образом, дать вклады в смещения уровней энергии такого же порядка величины, что и само взаимодействие H_{SOO} в первом приближении.

Так как оператор спин-орбитального взаимодействия (2.8) является суммой одноэлектронных операторов, матричные элементы каждого из которых диагональны по орбитальному квантовому числу l , возмущающие конфигурации B в выражении (19.43) могут отличаться от возмущаемой конфигурации nl^N только главным квантовым числом одноэлектронного состояния. Поэтому существует всего три типа возбужденных конфигураций, которые в состоянии привести к появлению электростатически коррелированного спин-орбитального взаимодействия. Это конфигурации с одним возбужденным электроном:

$$\begin{aligned} 1. & \quad nl^{N-1}n''l; \\ 2. & \quad n'l^{4l+1}nl^{N+1}; \\ 3. & \quad n'l'^{4l'+1}nl^N n''l'. \end{aligned} \quad (19.44)$$

При рассмотрении всех возможностей было показано, что вклады в гамильтониан H_{ELSO} возбуждений типов 1 и 2 приводят к операторам, имеющим одну и ту же угловую зависимость, в то время как, вклад возбуждения типа 3 пропадает. Вся поправка оператора H_{ELSO} после опускания слагаемых, пропорциональных обычному спин-орбитальному взаимодействию, приобретает вид:

$$\begin{aligned} \langle l^N \gamma SLJ | H_{\text{ELSO}} | l^N \gamma' S' L' J \rangle &= (-1)^{J+L'+S'+1} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} \times \\ &\times \sum_{k>0(\text{четн.}), l(\text{нечетн.})} P^k \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 [t] \left[\frac{(l+1)(2l+1)}{l} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & k & t \\ l & l & l \end{Bmatrix} \times \\ &\times \sum_{\gamma'' SL''} \begin{Bmatrix} L'' & L' & t \\ 1 & k & L \end{Bmatrix} \langle l^N \gamma SL \| U^{(k)} \| l^N \gamma'' SL'' \rangle \langle l^N \gamma'' SL'' \| V^{(1t)} \| l^N \gamma' S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (19.45)$$

Здесь величины $U^{(k)}$ и $V^{(1t)}$ - орбитальный и двойной тензорные операторы соответственно, а параметры P^k определяются выражениями [41,43]:

$$P^k = 2l \sum_{n'} \frac{R^k(nlnl, n'lnl) \zeta_{nln'l}}{\Delta E_{nn'}} \quad (19.46)$$

с радиальными интегралами $R^k(nlnl, n'lnl)$ электростатического взаимодействия (9.17), двух оболочечными интегралами:

$$\zeta_{nl n'l} = \int_0^\infty P_{nl}(r) \xi(r) P_{n'l}(r) dr \quad (19.47)$$

спин-орбитального взаимодействия и энергией $\Delta E_{n'l}$, требуемой для возбуждения электрона из оболочки nl на $n'l$ -оболочку.

Гамильтониану электростатически коррелированного спин-орбитального взаимодействия электронов H_{ELSO} можно придать более компактный вид:

$$H_{\text{ELSO}} = \sum_k P^k p_k. \quad (19.48)$$

В случае применения (19.48) к конфигурациям f -электронов индекс суммирования принимает значения $k = 2, 4, 6$. Для конфигураций nd^N число слагаемых ограничивается двумя: $k = 2$ и 4 .

Получив выражение (19.45), и обнаружив, что оператор H_{ELSO} имеет ту же самую угловую зависимость, что и взаимодействие спин-чужая орбита H_{SOO} , авторы работы [39] высказали утверждение, что эффекты взаимодействия H_{ELSO} для основной конфигурации nl^N могут быть поглощены взаимодействиями спин-орбита и спин-чужая орбита. В действительности же это оказалось не так, что было позднее показано в работе [41], где представлены приведенные матричные элементы взаимодействия H_{ELSO} для конфигурации nf^2 в виде линейных комбинаций параметров P^k . Сопоставляя найденные выражения с матричными элементами оператора H_{SOO} , авторы продемонстрировали, что никакими наборами марвинговских интегралов M^k невозможно воспроизвести комбинации параметров P^k . Затем в работе [43], уже на примере конфигурации nd^2 , еще раз убедительно было показано, что роль взаимодействия H_{ELSO} не сводится к простой модификации параметров взаимодействий спин-орбита и спин-чужая орбита, а приводит к совершенно новым эффектам.

Вычисление матричных элементов операторов всех трех, зависящих от спинов электронов взаимодействий H_{SS} , H_{SOO} и H_{ELSO} , для конфигураций nl^N , с числом электронов больше чем два, является очень сложной процедурой. Для ее облегчения в работах [41, 43] было предложено делать это путем разбиения операторов на части $\sum_i a_i z_i$, имеющие хорошо определенные свойства трансформации по

отношению к операциям групп, используемых для классификации состояний конфигураций эквивалентных электронов. Затем матричные элементы каждой из частей можно вычислять, посредством теоремы Вигнера-Эккарта для соответствующих групп. Сами авторы в работах [41] и [43] привели таблицы матричных элементов отдельных частей $a_i \langle l^3 \gamma SL \| z_i \| l^3 \gamma' S' L' \rangle$ этих взаимодействий для конфигураций nf^3 и nd^3 соответственно¹. Для конфигураций nl^N , с числом электронов большим трех, матричные элементы могут быть вычислены далее по цепочке путем применения общей формулы

$$\begin{aligned} \langle l^N \gamma SL \| z_i \| l^N \gamma' S' L' \rangle &= \frac{N}{(N-r)} \{[S][L][S'][L']\}^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_{\bar{\gamma} SL, \bar{\gamma}' S' L'} \left[(-1)^{\bar{S} + \bar{L} + \frac{1}{2} + l + S' + L'} \begin{Bmatrix} S & k & S' \\ \bar{S}' & \frac{1}{2} & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ \bar{L}' & l & \bar{L} \end{Bmatrix} \right. \\ &\left. \langle \theta \| \bar{\theta} \rangle \langle \bar{\theta}' \| \theta' \rangle \langle l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L} \| z_i \| l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{S}' \bar{L}' \rangle \right]. \end{aligned} \quad (19.49)$$

При ее использовании необходимо будет иметь в виду, что ранги k тензорных операторов в спиновом и орбитальном пространствах для спин-спинового взаимодействия оба равны 2, в то время как, для взаимодействий H_{SOO} и H_{ELSO} их следует полагать равными единице. При этом еще следует учитывать, что число r , стоящее в множителе выражения (19.49), для большинства двух частичных слагаемых z_i в операторах рассматриваемых взаимодействий равно 2, но для некоторых одно частичных операторов его придется считать равным 1.

Таким образом, если в теории многоэлектронного атома в рамках одно конфигурационного приближения, наряду с электростатическим и обычным спин-орбитальным взаимодействием, учитывать и другие релятивистские взаимодействия, а также принимать во внимание и влияние возбужденных конфигураций, то для конфигураций типа nf^N полный гамильтониан следует записывать в виде:

$$\begin{aligned} H = \sum_{k=0,1,2,3} F^k f_k + \zeta_{nf} A_{\text{so}} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \\ + \sum_{k=2,3,4,6,7,8} T^k t_k + \sum_{k=0,2,4} M^k m_k + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k. \end{aligned} \quad (19.50)$$

¹ Там же приведены и выражения коэффициентов a_i для случаев всех трех взаимодействий в виде линейных комбинаций параметров, либо M^k , либо P^k .

Здесь первое слагаемое представляет электростатическое отталкивание электронов H_{EL} , характеризуемое радиальными интегралами $F^k(nf, nf)$. Далее идет обычное спин-орбитальное взаимодействие электронов H_{SO} , определяемое одноэлектронным параметром спин-орбитального взаимодействия ζ_{nf} . Затем следуют слагаемые, учитывающие линейные поправки конфигурационного взаимодействия H_{LCI} , и взаимодействие орбита-орбита H_{OO} , представляемые параметрами α , β и γ . Шестое слагаемое, с параметрами T^k , позволяет учесть нелинейные эффекты конфигурационного взаимодействия H_{NLCI} . Следующий член описывает релятивистские спин-спиновые H_{SS} и спин-чужая орбита H_{SOO} взаимодействия, определяемые радиальными интегралами Марвина $M^k(nf, nf)$. Последнее слагаемое является электростатически коррелированным спин-орбитальным взаимодействием H_{ELSO} , которое характеризуется параметрами P^k , введенными в работах [41,43]¹.

¹ Для конфигураций типа nd^N гамильтониан (19.50) будет выглядеть несколько проще. Сумма оператора H_{EL} будет содержать только три слагаемых с $k = 0, 2$ и 4 ; член с параметром γ будет отсутствовать, а в слагаемом с параметром β собственные значения оператора Казимира группы G_2 заменятся на собственные значения оператора Казимира группы R_5 . Сумма трех частичных операторов ограничится только двумя членами с $k = 2$ и 3 . Также сократится и число слагаемых в суммах с параметрами M^k и P^k до $k = 0, 2, 4$ и до $k = 2, 4, 6$ соответственно.

20. Интерпретация экспериментально наблюдаемых уровней энергии

Практика интерпретации уровней энергии атомов с гамильтонианом (19.50) в настоящее время большей частью такова, что вычисление его матричных элементов осуществляется только на угловых частях входящих в него операторов, а все множители, содержащие радиальные переменные, рассматриваются как независимые параметры, путем варьирования которых, добиваются, насколько это возможно, наилучшего согласия теории с экспериментом. Общее число необходимых радиальных параметров, входящих в эффективный гамильтониан, описывающий f^N -конфигурации свободного иона, становится равным 20^1 . К ним присоединяются еще параметры кристаллического поля, число которых определяется симметрией иона в кристалле и для низкосимметричных кристаллов оказывается достаточно большим.

Успешность использования такого сложного гамильтониана для интерпретации наблюдаемых спектров в значительной степени определяется однозначностью сопоставления экспериментально определенных и теоретически вычисляемых энергий уровней и правильностью выбора исходных значений варьируемых параметров. Но полных наборов таких параметров для ионов редкоземельных элементов до последнего времени не было. И связано это с тем, что изложенная в этом разделе теория учета коррелированного взаимодействием конфигураций электростатического и спин-орбитального взаимодействия электронов, строго говоря, применима только к случаям хорошо изолированных основных конфигураций эквивалентных электронов. Из трехвалентных редкоземельных ионов такая ситуация имеет место, например, для конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} . К сожалению, у этой конфигурации число уровней энергии не столь велико, чтобы позволить из их экспериментальных значений определить параметры всех входящих в гамильтониан эффективных

¹ Общее число необходимых радиальных параметров, входящих в эффективный гамильтониан, описывающий d^N -конфигурации свободного иона, равно 12.

взаимодействий. В частности, в гамильтониане (19.50) для этого иона будут отсутствовать все слагаемые нелинейной теории конфигурационного взаимодействия. Тем не менее, можно попытаться проанализировать роль гамильтониана линейной теории и зависящих от спинов магнитных взаимодействий.

Такое исследование было проведено в работе [41]. Добавив к гамильтониану $H_{\text{EL}} + H_{\text{SO}}$ иона Pr^{3+} , рассмотренному нами в разделе 14, слагаемые H_{LNCI} (19.36), содержащие операторы с параметрами α , β и γ , авторы работы [41] смогли описать экспериментальные уровни энергии, приведенные в табл. 2, со стандартным отклонением (11.7) $\sigma = 36 \text{ см}^{-1}$ (вместо 125 см^{-1} , без учета эффективного кулоновского взаимодействия). Еще более расширив гамильтониан, включением в него операторов H_{SS} и H_{SOO} , но, варьируя в них только один параметр M^0 , с предположением что $M^2 = M^4 = M^0$, им удалось еще более улучшить описание эксперимента и стандартное отклонение уменьшилось до 10.7 см^{-1} . Однако включение в гамильтониан электростатически коррелированного спин-орбитального взаимодействия H_{ELSO} , привело к тому, что знаки параметров P^2 и P^4 были не определены, а параметр P^6 оказался отрицательным и очень большим по величине ($P^6 = -962 \text{ см}^{-1}$). Поскольку с физической точки зрения параметры P^k отрицательными не могут быть, степень влияния гамильтониана H_{ELSO} на положение уровней энергии конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} осталась не ясна.

Чтобы иметь возможность из экспериментальных данных определить параметры всех входящих в гамильтониан (19.50) эффективных взаимодействий, необходимо располагать информацией об энергии уровней ионов, содержащих на незаполненных оболочках, по крайней мере, три эквивалентных электрона или дырки. До последнего времени достаточное количество уровней энергии было известно только из спектра свободного иона Pr^{2+} [44], однако мультиплеты его основной конфигурации $4f^3$, начиная примерно с 13000 см^{-1} , сильно перекрываются с мультиплетами конфигурации $4f^2 5d$, а верхние термы, располагающиеся примерно на 40000 см^{-1} , очень близки к уровням возбужденных конфигураций $4f^2 6s$, $4f 5d^2$, $4f^2 6p$. В связи с этим, конфигурация $4f^3$ иона Pr^{2+} не может, по-видимому, считаться хорошо изолированной.

В недавно опубликованной работе [45] были экспериментально определены положения 37 из 41 уровней энергии основной конфигурации $4f^3$ свободного иона Nd^{3+} . К тому же, обнаружилось, что энергии уровней ближайшей возбужденной конфигурации $4f^2 5d$ начинаются с 70819 см^{-1} , а энергии уровней, следующих нечетных конфигураций $4f^2 6p$ и $5p^5 4f^4$ и вовсе располагаются выше 150000 см^{-1} . Таким образом, этот ион является как раз подходящим объектом для корректной проверки правомерности использования теории эффективного кулоновского и спин-орбитального взаимодействия. Это было сделано в самой работе [45], где для учета зависящих от спина взаимодействий в гамильтониан были включены 13 эффективных ортогональных операторов. Такое же исследование было проведено в нашей работе [46] с использованием полного гамильтониана (19.50).

Матричные элементы операторов A_{so} , t_k , m_k , p_k гамильтониана (19.50), зависящих от угловых переменных, вычислялись стандартными методами, использующими технику неприводимых тензорных операторов, nj -символов и генеалогических коэффициентов. Коэффициенты f_k операторов электростатического взаимодействия и необходимые для A_{so} приведенные матричные элементы двойного тензорного оператора $V^{(11)}$ брались из таблиц [14]. Для собственных значений операторов Казимира групп G_2 и R_7 использовались выражения [7]:

$$\langle (u_1 u_2) | G(G_2) | (u_1 u_2) \rangle = \frac{1}{12} [u_1^2 + u_1 u_2 + u_2^2 + 5u_1 + 4u_2],$$

$$\langle (w_1 w_2 w_3) | G(R_7) | (w_1 w_2 w_3) \rangle = \frac{1}{10} [w_1(w_1 + 5) + w_2(w_2 + 3) + w_3(w_3 + 1)],$$

где u_1 , u_2 , w_1 , w_2 и w_3 - целые числа, характеризующие неприводимые представления групп G_2 и R_7 , и которые для всех состояний конфигураций nf^N приведены в таблицах [14].

Матричные элементы трех частичных операторов t_k брались из работы [37]. Матричные элементы операторов магнитных взаимодействий H_{ss} , H_{soo} и H_{elso} вычислялись посредством стандартной процедуры, описанной в разделе 19, нахождения матричных элементов конфигурации l^N путем выражения их через матричные элементы конфигурации l^{N-1} , содержащей на один электрон меньше (вычисление по цепочке). В качестве исходных матричных

элементов всех трех взаимодействий использовались элементы для конфигурации f^2 , приведенные в работе [41].

Полная матрица гамильтониана (19.50) составлялась на 41 состояниях $|SLJJ\rangle$ конфигурации $4f^3$, представленных в схеме полного углового момента. Для состояний повторяющихся термов использовались обозначения, принятые в таблицах [14].

Таблица 3. Численные значения различных наборов полуэмпирических параметров (в см^{-1}) для конфигурации $4f^3$ иона Nd^{3+} . n и m – безразмерные целые числа.

Параметр	I	II	III	IV
F^2	75910	76279	75510	75451
F^4	57772	54907	54333	54565
F^6	34764	35747	36668	36771
ζ	900	899	891	892
α		24	23	22.73
β		-677	-580	-584
γ		1477	1313	1263
T^2			275	267
T^3			46	44.8
T^4			57	53.3
T^6			-287	-306
T^7			346	355
T^8			308	311
M^0				1.96
M^2				1.41
M^4				0.70
P^2				254
P^4				163
P^6				117
n	37	37	37	37
m	5	8	14	20
σ	338.5	72.1	23.4	7.5
Δ	601 ($^2L_{15/2}$)	-347 ($^2P_{1/2}$)	82 ($^4D_{1/2}$)	13.2 ($^4D_{1/2}$)

Для теоретического описания энергии уровней использовалась программа, позволяющая производить самосогласованное сопоставление теоретических энергий уровней E_i^T их

экспериментальным значениям E_i^\ominus , путем минимизации функции невязки $F(x_1, \dots, x_m) = \sum_i^n W_i (E_i^T(x_1, \dots, x_m) - E_i^\ominus)^2$, где в качестве переменных выступают варьируемые параметры x_i , а E_i и W_i - энергия и весовой множитель i -го уровня. Программа давала возможность наилучшим образом описывать экспериментальные положения уровней энергии и находить набор параметров при условии однозначного сопоставления теоретических и экспериментальных энергий уровней. В данном случае дело именно так и обстоит, поскольку для всех экспериментально определенных уровней энергии иона Nd^{3+} из анализа оптических спектров [45] уровням энергии однозначно были сопоставлены предполагаемые рессель-саудерсовские состояния.

Весовой множитель W_i каждого учитываемого в “fitting procedure” i -го уровня энергии определялся выражением $W_i = (2J_i + 1)37/(364 - 32)$, где $(2J_i + 1)$ - кратность вырождения уровня, а множитель $37/(364 - 32)$ определяет вес каждого учитываемого состояния всей конфигурации в каждом состоянии i -го уровня энергии. Такое определение весовых множителей вытекает из необходимости их нормировки на полное, известное из эксперимента, число уровней энергии $\sum_i W_i = 37$ и требует вычисления стандартного отклонения по новой формуле:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i^n W_i (E_i^T - E_i^\ominus)^2 / (n - m)}. \quad (20.1)$$

В табл. 3 представлены параметры взаимодействий, полученные в результате четырех вариантов расчетов (I, II, III, IV), отличающихся количеством учитываемых взаимодействий гамильтониана (19.50). В первом столбце даны обозначения использованных параметров и ряда величин, характеризующих качество проведенных расчетов. Величины: n -число экспериментально измеренных уровней энергии ($n = 37$ для конфигурации $4f^3$ иона Nd^{3+}) и m -число варьируемых параметров необходимы для вычисления среднеквадратичной погрешности σ каждого варианта расчета, $\Delta = \max(E^T - E^\ominus)$ - максимальное отклонение вычисленной энергии уровня E^T от определенной из эксперимента E^\ominus .

Из данных таблицы видно, что последовательный учет слагаемых H_{LCI} , H_{NLCI} , а также H_{SS} , H_{SOO} и H_{ELSO} с параметрами α , β , γ , T^k , M^k и P^k , сильно изменяет величину среднеквадратичной погрешности σ и

отклонения Δ . От варианта I к варианту IV величина σ уменьшается примерно в 45 раз. В первом варианте расчета, при котором учитывались только взаимодействия H_{EL} и H_{SO} , теоретически получается не правильный порядок расположения нескольких мультиплетов: переставлены местами уровни $^4F_{5/2}$ и $^2H_{9/2}$ (6 и 7), $^4F_{7/2}$ и $^4S_{3/2}$ (8 и 9) и $^2D_{3/2}$ и $^2H_{11/2}$ (33 и 34). Уровень $^2K_{13/2}$ по энергии оказывается выше уровней $^4G_{7/2}$ и $^4G_{9/2}$, а $^2K_{15/2}$ - выше $^2G_{19/2}$, уровни $^2I_{11/2}$ и $^2L_{15/2}$ лежат выше компонент мультиплетов $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$ и $^2D_{1/2}$, а компонента мультиплета $^4D_{7/2}$ оказывается ниже уровней $^2I_{13/2}$ и $^2L_{17/2}$.

При учете линейных поправок от взаимодействия конфигураций H_{LCI} , происходит перестройка структуры уровней энергии, а величина σ уменьшается почти в 4 раза. В этом случае теория также дает неверный порядок уровней $^4F_{7/2}$ и $^4S_{5/2}$ (8 и 9), - неверную тонкую структуру терма 4G : уровни $^4G_{7/2}$ и $^4G_{5/2}$ (12 и 13) переставлены местами, и - неверный порядок уровней $^2G_{19/2}$ и $^2D_{13/2}$ (17 и 18), $^2K_{15/2}$ и $^4G_{11/2}$ (19 и 20), а также - уровней $^2H_{11/2}$ и $^2D_{5/2}$ (34 и 35).

Полный учет конфигурационного взаимодействия путем добавления параметров T^k (вариант III) радикально изменяет ситуацию, приводя к правильному расположению всех уровней энергии и еще в 3 раза уменьшая величину σ . Наибольшее отклонение Δ в этом варианте вычислений обнаруживается для энергии уровня $^4D_{1/2}$.

Дальнейшее улучшение теоретического описания экспериментального спектра достигается учетом релятивистских взаимодействий и корреляционных эффектов спин-орбитального взаимодействия. В этом случае энергия уровня $^4D_{1/2}$ опять описывается хуже, чем для остальных уровней (отклонение Δ для него получается равным - 13.2 см^{-1}).

О деталях качества соответствия теории эксперименту в этом варианте расчета IV, можно судить по табл. 4, где приведены теоретические E_i^T и экспериментальные $E_i^Э$ энергии всех уровней вместе с отклонениями $\Delta_i = E_i^T - E_i^Э$. Там же даны композиции состояний термов в волновых функциях указанных уровней.

Таблица 4. Энергии уровней (в см^{-1}) и композиции состояний (в %) конфигурации $4f^3$ иона Nd^{3+} , вычисленные в варианте IV с учетом всех взаимодействий гамильтониана (19.50).

J	E^T	E^S	Δ	Композиция состояний
9/2	-12.16	0	-12.16	$96.89^4I + 2.73^2H2 + 0.32^2H1 + 0.03^2G1 + 0.02^2G2$
11/2	1893.27	1897.07	-3.79	$98.94^4I + 0.9^2H2 + 0.13^2H1 + 0.02^2I$
13/2	3909.7	3907.30	2.38	$99.57^4I + 0.38^2K + 0.05^2I$
15/2	5995.85	5988.50	7.35	$98.74^4I + 1.26^2K$
3/2	11697.40	11698.57	-1.17	$94.18^4F + 4.89^2D1 + 0.37^2D2 + 0.32^2P + 0.23^4S$
5/2	12748.53	12748.00	0.53	$97.66^4F + 2.11^2D1 + 0.10^2F2 + 0.08^2F1 + 0.03^2D2$
9/2	12799.22	12800.33	-1.11	$55.84^2H2 + 12.81^4F + 11.22^2G1 + 8.06^2H1 + 7.67^2G2$
7/2	13721.98	13719.82	2.16	$93^4F + 4.07^2G1 + 2.54^2G2 + 0.15^2F2 + 0.15^4G$
3/2	13795.29	13792.52	2.77	$94.57^4S + 4.74^2P + 0.50^4F + 0.17^2D1 + 0.02^4D$
9/2	14996.85	14994.84	2.01	$75.96^4F + 18.64^2H2 + 2.23^2H1 + 1.75^2G1 + 0.78^2G2$
11/2	16162.36	16161.49	1.87	$80.49^2H2 + 12.93^2H1 + 5.34^4G + 0.99^4I + 0.25^2I$
7/2	17652.98	17655.08	-2.10	$35.29^2G1 + 33.94^4G + 25.44^2G2 + 5.29^4F + 0.02^2F1$
5/2	17708.29	17707.34	0.96	$98.64^4G + 0.65^2F2 + 0.64^2F1 + 0.04^4F + 0.03^2D2$
7/2	19541.27	19540.79	0.49	$65.39^4G + 20.26^2G1 + 12.28^2G2 + 1.52^4F + 0.29^2F2$
9/2	19971.64	19969.79	1.85	$69.32^4G + 9.94^2G1 + 8.46^2G2 + 6.65^2H2 + 4.05^4F$
13/2	20010.05	20005.18	4.87	$98.64^2K + 0.96^2I + 0.41^4I$
9/2	21490.02	21493.19	-3.17	$36.86^2G1 + 28.12^4G + 23.07^2G2 + 7.16^4F + 4.73^2H2$
3/2	21702.83	21700.96	1.87	$48.47^2D1 + 40.30^2P + 3.88^4F + 3.54^4S + 2.15^2D2$
15/2	22042.42	22043.53	-1.10	$94.57^2K + 4.19^2L + 1.24^4I$
11/2	22044.88	22047.26	-2.37	$93.12^4G + 4.10^2H1 + 2.75^2H2 + 0.03^4I$
1/2	23782.70	23788.93	-6.22	$93.71^2P + 6.29^4D$
5/2	24330.97	24333.18	-2.20	$97.73^2D1 + 2.11^4F + 0.08^2D2 + 0.03^4D + 0.03^2F1$
3/2	26757.72	26761.25	-3.53	$52.23^2P + 40.53^2D1 + 3.43^2D2 + 1.61^4S + 1.43^4F$
3/2	29018.08	29010.52	7.56	$82.53^4D + 14.22^2D2 + 1.67^2D1 + 1.54^2P + 0.03^4S$
5/2	29194.40	29190.94	3.46	$79.68^4D + 18.13^2D2 + 1.08^2F2 + 1.01^2F1 + 0.10^4G$
1/2	29553.63	29540.43	13.20	$93.71^4D + 6.29^2P$
11/2	30187.03	30179.66	7.38	$83.28^2I + 14.77^2H1 + 1.49^2H2 + 0.44^4G + 0.03^4I$
15/2	31041.80	31035.45	6.36	$95.80^2L + 4.18^2K + 0.02^4I$
7/2	31346.76	31355.08	-8.32	$98.66^4D + 0.87^2F1 + 0.42^2F2 + 0.02^4G + 0.01^2G1$
13/2	31578.79	31582.60	-3.80	$98.99^2I + 0.98^2K + 0.03^4I$
17/2	32555.46	32563.14	-7.68	100.00^2L
9/2	33745.83	33741.10	4.73	$87.27^2H1 + 11.30^2H2 + 1.02^2G2 + 0.4^4G + 0.01^2G1$
3/2	34268.96	34275.31	-6.34	$79.83^2D2 + 15.00^4D + 4.28^2D1 + 0.87^2P + 0.01^4S$
11/2	35132.06	35136.42	-4.36	$68.07^2H1 + 16.44^2I + 14.37^2H2 + 1.10^4G + 0.01^4I$
5/2	35219.80	35214.00	5.80	$62.76^2D2 + 19.88^4D + 10.67^2F2 + 6.23^2F1 + 0.31^4G$
5/2	39574.53	39568.32	6.21	$47.42^2F2 + 32.13^2F1 + 18.97^2D2 + 0.92^4G + 0.37^4D$
7/2	41006.60	41012.60	-6.00	$65.72^2F2 + 31.98^2F1 + 1.17^4D + 0.47^2G1 + 0.43^4G$
9/2	49124.97			$58.98^2G2 + 40.19^2G1 + 0.64^2H1 + 0.11^2H2 + 0.05^4G$
7/2	50117.29			$59.24^2G2 + 39.62^2G1 + 0.95^2F2 + 0.13^2F1 + 0.05^4G$
7/2	68730.90			$66.67^2F1 + 32.44^2F2 + 0.46^2G2 + 0.27^2G1 + 0.15^4D$
5/2	69900.65			$59.87^2F1 + 40.07^2F2 + 0.03^4D + 0.01^4G + 0.01^2D1$

В процессе вычислений в варианте расчета IV, было обращено внимание на то, что итерационная процедура при варьировании всех

параметров, очень быстро сходилась к различным минимальным значениям функции невязки, но получаемые при этом наборы параметров магнитных взаимодействий оказывались неприемлемыми с физической точки зрения. В частности, иногда интеграл Марвина M^2 был больше по величине, чем интеграл M^0 , либо какой-нибудь из них оказывался отрицательным. Вместе с тем, как следует из определения (14.39), все интегралы M^k положительны и, кроме того, по абсолютной величине, по мере увеличения k , они должны убывать. Иногда, наоборот, интегралы M^k получались такими, какими они и должны быть, но аномальное поведение демонстрировали параметры P^k , характеризующие взаимодействие H_{ELSO} . Наиболее часто процедура сходилась к глобальному минимуму, когда все параметры приобретали значения правильные и по знакам и по величине, за исключением параметра P^6 , который оказывался отрицательным и большим по величине, так же, как и в работе [41]. С физической точки зрения опять же, в силу того, что параметры P^k (19.46) представляют собой произведение матричных элементов операторов H_{EL} и H_{SO} , они должны вести себя аналогично слэтеровским интегралам F^k , т.е. должны быть положительны и с увеличением k должны убывать.

Существование многих наборов параметров, при которых достигаются примерно одинаковые минимальные значения функции невязки, по-видимому, свидетельствовало о том, что проблема отрицательных значений параметров P^k является проблемой чисто математической и связана с трудностью поиска приемлемого с физической точки зрения минимума функции многих переменных. В таком случае ее можно было попытаться решить путем целесообразного выбора исходных значений параметров P^k и использованием в процессе итераций такого алгоритма, который бы не позволял программе любой ценой выбираться из локального минимума функции невязки. От исходных параметров P^k мы потребовали, чтобы их отношения P^4/P^2 и P^6/P^2 соответствовали тем, которые получили авторы работы [47] при *ab initio* вычислении параметров магнитных взаимодействий для ионов Pr^{3+} и Pr^{2+} . В качестве же алгоритма использовали градиентный метод Флетчера-Пауэла, обеспечивающий медленное, но верное достижение ближайшего минимума. На начальном этапе вычислений варьировались все параметры, кроме P^4 и P^6 , а затем, после достижения промежуточного минимума, параметры P^4 и P^6 тоже

отпускались и уже все параметры подвергались варьированию. Процедура быстро сходилась к новому локальному минимуму при тех значениях параметров, которые и представлены в столбце IV табл. 3.

Интересно сравнить найденные величины параметров различных взаимодействий с теоретическими значениями, вычисленными на хартри-фоковских функциях и приведенных в работе [25]. Так называемые “scaling factors”, характеризующие отношение величин параметров, полученных из описания эксперимента к их значениям, вычисленным на хартри-фоковских функциях, для параметров кулоновского взаимодействия F^2 , F^4 и F^6 соответственно равны: 0.68, 0.78, 0.73¹. С параметрами ζ , M^0 , M^2 и M^4 ситуация выглядит несколько лучше: определенные выше отношения для них таковы: 0.83, 0.76, 0.98 и 0.72. Что же касается параметров P^k , характеризующих взаимодействие H_{ELSO} , то можно сказать, что они все положительны и уменьшаются с увеличением k . Для иона Nd^{3+} соответствующих *ab initio* вычислений пока нет, но при сравнении с оценками работы [47] обнаруживается, что по величине они намного меньше, соответствующих значений иона Pr^{2+} и значительно больше значений иона Pr^{3+} .

Подводя итоги проведенных вычислений, можно констатировать, что энергии уровней основной конфигурации $4f^3$ свободного иона Nd^{3+} удовлетворительно интерпретируются теоретически только при привлечении трех частичных операторов, представляющих в гамильтониане эффекты корреляции электростатического взаимодействия электронов смешиванием конфигураций. Более точного соответствия теории эксперименту удастся достичь, если дополнительно принять во внимание одновременно все зависящие от спина магнитные взаимодействия, характеризуемые шестью параметрами M^0 , M^2 , M^4 , P^2 , P^4 и P^6 .

Вследствие того, что в большинстве работ по интерпретации положений уровней энергии редкоземельных ионов в многочисленных основах используется гамильтониан (19.50) свободного иона, полученные параметры могут служить в качестве исходных для

¹ Обратим внимание на то, что мы сравниваем экспериментальные параметры, найденные из описания уровней энергии всей конфигурации, с параметрами, вычисленными теоретически на радиальных функциях полученных из решения уравнений Хартри-Фока для основного терма рассматриваемой конфигурации. Заранее ясно, что они и не должны совпадать.

соответствующих “fitting procedure” наблюдаемых энергий уровней в кристаллах. В свою очередь, наборы параметров, найденные для кристаллов, при сравнении с параметрами свободного иона, представленными в табл. 4, позволят корректно проанализировать роль кристаллической основы не только в создании кристаллического поля, но и в модификации внутриатомных реальных и эффективных взаимодействий.

У ионов элементов группы железа случаи, когда основная конфигурация эквивалентных электронов оказывается достаточно хорошо изолированной от возбужденных конфигураций, встречаются значительно чаще, чем у элементов группы редких земель. К тому же, для многих ионов, с различными степенями ионизации, из экспериментов известны полные наборы уровней энергии основных конфигураций $3d^N$. Поэтому аналогичная интерпретация положений уровней энергии с использованием гамильтониана (19.50) была выполнена для целого ряда ионов этой группы в работах [42,43,48,49], где экспериментальные уровни энергии были описаны со среднеквадратичной погрешностью σ , равной всего нескольким см^{-1} . Наилучшей точности¹ удалось достичь авторам работы [50] при феноменологической интерпретации оптических спектров ионов Cr^{3+} и Ni^{3+} с гамильтонианом, полученным из теоретико-групповых соображений и содержащим 17 эффективных ортогональных операторов. Часть операторов представляла еще более тонкие, не рассматривавшиеся нами, корреляционные эффекты магнитных взаимодействий.

В связи с этим, следует отметить, что в последнее время, наряду с теми методами учета корреляций электронов, которые обсуждались в двух последних разделах, развивается интересная модификация полуэмпирического подхода – метод ортогональных операторов [51,52], практическое использование которого позволяет, примерно на порядок, уменьшить среднеквадратичное отклонение рассчитанных энергий уровней от энергий, найденных экспериментально. Суть его заключается в следующем. Операторы, непосредственно представляющие физические взаимодействия, заменяются линейными комбинациями некоторых эффективных операторов H_i ,

¹ Достигнутая точность описания уровней оказалась сравнимой с точностью определения уровней энергии из эксперимента.

ортогональных друг другу с том смысле, что для них выполняется условие:

$$\sum_{\Psi, \Psi'} \langle \Psi | H_i | \Psi' \rangle \langle \Psi' | H_j | \Psi \rangle = \delta(i, j). \quad (20.2)$$

Суммирование ведется по всем состояниям рассматриваемой конфигурации атома. Матричные элементы операторов выражаются через некоторый набор параметров p_i , значения которых находятся с помощью традиционного метода наименьших квадратов по известной части спектра рассматриваемой конфигурации. Соотношение (20.2) является гарантией того, что параметры p_i , определяющие величину операторов H_i , не коррелируют между собой¹, т.е. набор параметров, уже найденных в процессе описания экспериментальных уровней энергии, не изменяется существенным образом при добавлении новых параметров.

В большинстве выполненных работ операторы H_i выбирались таким образом, чтобы они обладали скалярными свойствами в обоих орбитальном и спиновом пространствах и предназначались для того, чтобы представлять кулоновское взаимодействие и его различные проявления во втором и более высоких порядках теории возмущений. Условие ортогональности (20.2) можно переопределить так, чтобы иметь возможность использовать его не только для кулоновского, но и для других, и, в частности, зависящих от спина взаимодействий:

$$\sum_{\chi, \chi'} (2J_{\chi} + 1) \langle \chi | H_i | \chi' \rangle \langle \chi' | H_j | \chi \rangle = \delta(i, j). \quad (20.3)$$

Здесь χ и χ' нумеруют теперь уровни энергии конфигурации, а $(2J_{\chi} + 1)$ - кратность вырождения уровня. С использованием этого условия и были введены ортогональные операторы, которые представляли корреляционные эффекты магнитных взаимодействий в работе [45].

Каждый новый добавляемый набор параметров и операторов связан с учетом каких-либо типов физических взаимодействий в некотором порядке теории возмущений и конструируется обычно из

¹ Это утверждение, строго говоря, справедливо только в том случае, если энергии уровней линейно зависят от параметров.

соображений симметрии. Число операторов, как правило, велико¹, а физическая интерпретация их параметров большей частью затруднена.

¹ Например, для представления магнитных взаимодействий в работе [45] использовались 13 ортогональных операторов с 13-ю параметрами. В гамильтониане (19.50) эти взаимодействия представляются всего шестью параметрами M^0 , M^2 , M^4 , P^2 , P^4 и P^6 , имеющими совершенно четкое физическое происхождение.

Библиография

Цитированная литература

1. Racah G. Phys. Rev. 1942 V. 62. № 9. P. 438-462.
2. Юцис А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механике, Вильнюс, Минтис, 1965.
3. Regge T. Nuovo Cimento 1959. V. 11. № 1. P. 116-117.
4. Rotenberg M., Metropolis N., Bivins R., Wooten J.K. Jr. The 3-j and 6-j symbols, Cambridge, Massachusetts, The Technology Press, 1959.
5. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике, М., Гостехиздат, 1957.
6. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров, М., ГИФМЛ, 1963.
7. Judd B.R. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1998.
8. Bethe H. Ann. Phys. 1929. Bd. 3. № 2. S. 133-208.
9. Леушин А.М. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп, М., Наука, 1968.
10. Stevens K.W.H. Proc. Phys. Soc. 1952. V. A65. № 3. P. 209-215.
11. Альтшулер С.А. и Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс, М., Наука, 1972.
12. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Т. 1,2, М., МИР, 1973.
13. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths, New-York: John Wiley and Sons, 1965.
14. Nielson C.W. and Koster G.F. Spectroscopic Coefficients for the p^N , d^N , and f^N Configurations, Cambridge, Massachusetts: The M.I.T. Press, 1963.
15. Racah. G. Phys. Rev. 1943. V. 63. № 9. P. 367-382.
16. Юцис А.П., Савукина А.Ю. Математические основы теории атома, Вильнюс, Минтис, 1973.

17. Donlan V.L. Tables of Two Particle Fractional Parentage Coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations, Technical Report AFML-TR-70* 249.
18. Racah G. Phys. Rev. 1949. V. 76. № 9. P. 1352-1365.
19. Лабзовский Л.Н. Теория атома Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения, М., Наука, Физматлит, 1996.
20. Каразия Р.И., Визбарайте Я.И., Рудзикас З.Б., Юцис А.П. Таблицы для расчета матричных элементов операторов атомных величин, М. Вычислительный центр АН СССР, 1967.
21. Юцис А.П., Левинсон И.Б., Ванагас В.В. Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, ГИПНЛ Литовской ССР, 1960.
22. Fock V. Z. f. Phys. 1930. Bd. 62. № 11-12. S. 795-805.
23. Хартри Д. Расчеты атомных структур, М., ИИЛ, 1960.
24. Братцев В.Ф. Таблицы атомных волновых функций, М., Л., Наука, 1966.
25. Saxena K.V.S., Malli G. Phys. Rev. A 1971. V. 4. № 4. P. 1278-1282.
26. Herman F., Skillman S. Atomic Structure Calculations, New Jersey: Prentice-Hall, 1963.
27. Clementi E., Raimondi D.L. J Chem. Phys. 1963. V. 38. № 11. P. 2686-2689.
28. Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P. J Chem. Phys. 1967. V. 47. № 4. P. 1300-1307.
29. Clementi E., Roetti C. At. Data. Nucl. Data Tables. 1974. V. 14. № 3-4. P. 177-478.
30. Watson R.E. Phys. Rev. 1960. V. 118. № 4. P. 1036-1045; Watson R.E. Phys. Rev. 1960. V. 119. № 6. P. 1934-1939.
31. Freeman A.J., Watson R.E. Phys. Rev. 1962. V. 127. № 6. P. 2058-2075.
32. Rajnak K., Wybourne B.G. Phys. Rev. 1963. V. 132. № 1. P. 280-290.
33. Racah G., Stein J. Phys. Rev. 1967. V. 156. № 1. P. 58-63.
34. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов, М., Наука, 1986.
35. Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия, М., МИР, 1970.

36. Bacher R.F. and Goudsmit S. Phys. Rev. 1934. V. 46. № 11. P. 948-969.
37. Judd B.R. Phys. Rev. 1966. V. 141. № 1. P. 4-14.
38. Feneuille S. C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. V. 262. P. 23-26.
39. Rajnak K., Wybourne B.G. Phys. Rev. 1964. V. 134. № 3A. P. 596-600.
40. Goldshmidt Z.B., Pasternak A. and Goldshmidt Z.H. Phys. Letters. 1968. V. 28A. № 4. P. 265-266.
41. Judd B. R., Crosswhite H.M. and Crosswhite Hannan Phys. Rev. 1968. V. 169. № 1. P. 130-138.
42. Pasternak A. and Goldshmidt Z.H. Phys. Rev. 1972. V. 169A. № 1. P. 55-68.
43. Hansen J.E., Judd B.R.J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1985. V. 18. № 12. P. 2327-2338.
44. Sugar J.J. Opt. Soc. Am. 1963. V. 53. № 7. P. 831 – 839.
45. Wyart J.F., Meftah A., Bachelier A., Sinzelle J., Tchang-Brillet Wan-U L., Champion N., Spector N., Sugar J.J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2006. V. 39. № 5. P. L77 - L82.
46. Леушин А.М., Ириняков Е.Н. Опт. и спектр. 2007. Т. 103. № 5. С. 725 - 732.
47. Copland G.M., Newman D.J., Taylor C.D.J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1971. V. 4. № 10. P. 1388 - 1392.
48. Hansen J.E., Raassen A.J.J., Uylings P.H.M., Lister G.M.S. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 1988 V. 31. № 1 - 2. P. 134 - 138.
49. Леушин А.М., Ириняков Е.Н. Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 368 - 373.
50. Hansen J.E., Judd B.R., Raassen A.J.J., Uylings P.H.M. Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 16. P. 3078 - 3081.
51. Judd B.R. and Leavitt R.C. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1986. V. 19. № 5. P. 485 - 499.
52. Leavitt R.C. J. Phys. A: Math. Gen. 1987. V. 20. № 11. P. 3171 - 3183.

Рекомендуемая литература

1. Кондон Е., Шорти Г. Теория атомных спектров, М., ИИЛ, 1949.
2. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров, М., ГИФМЛ, 1963.
3. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов, М., Мир, 1964.
4. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. Основы теории спектров атомов и ионов, М., ГИФМЛ, 1983.
5. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов, М., Наука, ГРФМЛ, 1977.
6. Левинсон И.Б., Никитин А.А. Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах, Ленинград, Из-во ЛГУ, 1962.
7. Rotenberg M., Metropolis N., Bivins R., Wooten J.K. Jr. The 3- j and 6- j symbols, Cambridge, Massachusetts, The Technology Press, 1959.
8. Юцис А.П., Левинсон И.Б., Ванагас В.В. Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, ГИПНЛ, 1960.
9. Юцис А.П., Савукинас А.Ю., Математические основы теории атома, Вильнюс, Из-во "Минтис", 1972.
10. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента, Ленинград, "Наука", 1975.
11. Биденхарн Л., Лаук Дж. Угловой момент в квантовой физике, Т. 1 и 2, М., МИР, 1984.
12. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов, М., Наука, 1986.
13. Рудзикас З.Б., Никитин А.А., Холтыгин А.Ф. Теоретическая атомная спектроскопия (руководство для астрономов и физиков), Ленинград, Из-во ЛГУ, 1990.
14. Judd B.R. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1998.
15. Леушин А.М. Теория оптических спектров Часть I Классические методы, Казань, Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КГУ, 2007.